UV-SPEKTROSKOPISCHE UND DIELEKTRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN PARA-SUBSTITUIERTEN PYRIDINALANILINEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Günter Daniel
aus Krefeld

Düsseldorf 1984

UV-SPEKTROSKOPISCHE
UND DIELEKTRISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN PARA-SUBSTITUIERTEN PYRIDINALANILINEN

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
GÜNTER DANIEL
aus Krefeld

Düsseldorf
1984

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H.Perkampus

2. Berichterstatter: Prof. Dr. J.W.Schultze

Tag der mündlichen Prüfung: 02.07.1984

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1980 bis April 1984 im Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-H.Perkampus durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H.-H.Perkampus möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein besonderes Interesse am Fortgang der Untersuchungen und für seine stetige Diskussionsbereitschaft herzlich danken.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. PROBLEMSTELLUNG	4
3. BESTIMMUNG DES MOLEKULAREN ELEKTRISCHEN DIPOLMOMENTES	6
3.1. Experimentelle Bestimmung der Dipolmomente auf der Grundlage der Debyeschen Dipoltheorie	6
3.1.1. Theoretische Grundlagen	6
3.1.2. Experimenteller Teil	13
3.1.2.1. Messung der Dielektrizitätskonstanten	13
3.1.2.2. Eichung des Meßdrehkondensators	14
3.1.2.3. Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel	17
3.1.2.4. Messung des Brechungsindex'	17
3.1.2.5. Messung der Dichte	19
3.1.2.6. Messung der Temperatur	20
3.1.3. Meßergebnisse	20
3.1.3.1. Methode von GUGGENHEIM und SMITH	20
3.1.3.2. Temperaturabhängige Methode	28
3.1.3.3. Fehlerrechnung	31
3.2. Berechnung der Dipolmomente nach der Vektoradditionsmethode	34
3.2.1. Mathematische Grundlagen	34
3.2.2. Berechnete Dipolmomente der unsubstituierten Pyridinalaniline	37
3.2.3. Berechnete Dipolmomente der substituierten Pyridinalaniline	39

Seite

3.2.4. Abschätzung des Verdrillungswinkels des Anilinringes 44

3.2.5. Berechnung der Mesomerie- bzw. Interaktionsmomente 48

4. UV-SPEKTROSKOPISCHE MESSUNGEN 56

4.1. Die Lösungsmittelabhängigkeit der UV-Absorptionsspektren 56

4.1.1. Experimenteller Teil 56

4.1.2. Diskussion des Lösungsmitteleinflusses 67

4.1.3. Diskussion des Substituenteneinflusses 73

4.2. Bestimmung der Richtung des elektrischen Dipolübergangsmomentes der UV-Absorptionsbanden durch Messung der polarisierten Absorptionsspektren 76

4.2.1. Theoretische Grundlagen 76

4.2.2. Experimenteller Teil 79

4.2.2.1. Herstellung der Lösungen und PVA-Folien 79

4.2.2.2. Messung der Polarisations-Absorptionsspektren 80

4.2.3. Ergebnisse und Diskussion 81

4.3. Tieftemperatur-Absorptionsspektren 87

4.3.1. Einführung 87

4.3.2. Experimenteller Teil 90

4.3.3. Ergebnisse und Diskussion 91

5. ALLGEMEINES FLUORESZENZVERHALTEN DER VERBINDUNGEN 103

6. PRÄPARATIVE DARSTELLUNG DER SUBSTANZEN 105

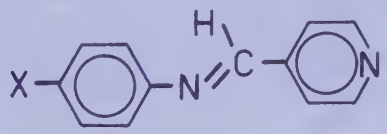
7. ZUSAMMENFASSUNG 108

8. WEITERE FORSCHUNGSMÖGLICHKEITEN UND ANWENDUNGEN 112

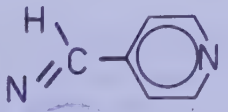
	Seite
9. ANHANG	113
10. FORMELZEICHEN- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	120
11. ABBILDUNGSVERZEICHNIS	121
12. TABELLENVERZEICHNIS	123
13. LITERATURVERZEICHNIS	125

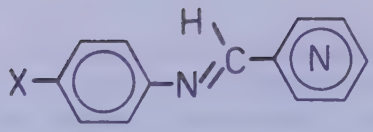
1. EINLEITUNG

Unsubstituierte aromatische Azomethine vom Typ der Pyridinalaniline weisen im Gegensatz zum Stilben und Azobenzol eine nicht-planare Geometrie auf. Seit einiger Zeit ist daher diese Verbindungsklasse Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (1,2,3).
Mit Hilfe UV-spektroskopischer Messungen und Berechnung der Dipolmomente sind Aussagen über die Struktur der Moleküle in Lösung gemacht worden. Neuerdings ist man dazu übergegangen, derartige Forschungen auch auf die substituierten Verbindungen auszudehnen (4,5).
Bereits in einer vorhergehenden Arbeit (6) konnten mittels der UV-Spektren Erkenntnisse über die Geometrie der Moleküle und über den Substituenteneinfluß gewonnen werden.
Zur Veranschaulichung soll die Struktur der in dieser Arbeit behandelten para-substituierten Pyridinalaniline kurz dargestellt werden:



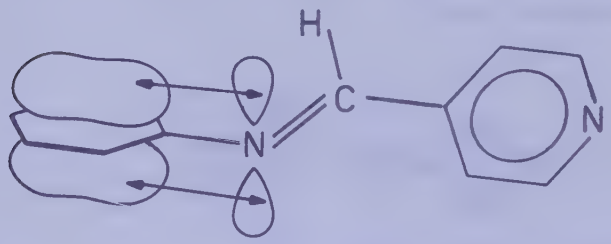
X = $N(CH_3)_2$, OH, OCH_3, CH_3
F, Cl, Br, J,





X= OH , OCH_3

Die Position des Ring-N-Atoms wurde bei den Derivaten mit den Substituenten OH und OCH_3 variiert.
Bei den genannten Schiffschen Basen vom Typ der Pyridinalaniline bildet sich aufgrund der Wechselwirkung des π-Elektronengerüstes des Anilinringes mit dem freien Elektronenpaar des Brücken-N-Atoms die bereits angeführte nicht-planare Geometrie des Moleküls aus. Dies zeigt sich in der Verdrillung des Anilinringes in bezug auf die Molekülebene.



4-Pyridinalanilin

Die Einführung para-ständiger Substituenten an diesem Ring läßt je nach deren Wirkung als Elektronendonatoren oder -acceptoren eine Beeinflussung der Verdrillung vermuten. Durch Donatorsubstituenten würde die n-π-Wechselwirkung zugunsten einer π-π-Wechselwirkung zurückgedrängt; dies hätte einen Planarisierungseffekt

zur Folge.
Durch UV-spektroskopische Untersuchungen konnte bei den Verbindungen mit den Substituenten $-OCH_3$, -OH und $-CH_3$ qualitativ eine Einebnung in eine nahezu planare Struktur (ähnlich der des Stilbens) nachgewiesen werden (6). Dieser Effekt findet sich bei den halogensubstituierten Derivaten erwartungsgemäß in weitaus geringerem Maße.

2. PROBLEMSTELLUNG

Es ist das Ziel der Arbeit, detaillierte Aussagen über die strukturellen Eigenschaften der genannten Azomethine in Lösung zu gewinnen, da entsprechende Untersuchungen zu dieser Themenstellung in der Literatur noch nicht im Zusammenhang mit den hier dargestellten substituierten Pyridinalanilinen durchgeführt worden sind.
Da es sich bei diesen Verbindungen um Rotationsisomere handelt, sind geeignete Meßverfahren gesucht worden, um unter anderem den Verdrillungswinkel des para-substituierten Anilinringes für das gelöste Molekül abzuschätzen.
Zur Erhaltung qualitativer Informationen über die Konformation der Moleküle und über die Elektronenverteilung im Molekül in Abhängigkeit des para-ständigen Substituenten erweist sich für diese aromatischen Systeme die UV-VIS-Spektroskopie als sinnvolle Anwendung.
Um halbquantitative Informationen über die Struktur der Moleküle zu gewinnen, bietet sich die Bestimmung der Dipolmomente mittels dielektrischer Messungen und deren Vergleich mit den nach der Vektoradditionsmethode berechneten Werten an. Mit Hilfe dieser Messungen kann das Verhalten der Moleküle im elektrischen Feld beschrieben werden.
Durch die gezielte Anwendung dieser beiden unabhängigen, speziellen physikalischen Meßverfahren soll die Struktur einer bestimmten Spezies organischer Moleküle in Lösung umfassend charakterisiert werden. Die bei der Untersuchung der Schiffschen Basen nach den unterschiedlichen Methoden erhaltenen Ergebnisse und Aussagen können direkt miteinander verglichen werden.

Um die Lösungsmittelabhängigkeit der Meßergebnisse zu untersuchen, sollen die Dipolmomente und die UV-Spektren

in verschiedenen Lösungsmitteln berechnet bzw. gemessen werden. In diesem Zusammenhang kann auch der Substituenteneinfluß diskutiert werden.
Die Anwendung unterschiedlicher Verfahren bei der Berechnung der experimentellen Dipolmomente führt zu einer Beurteilung der Eignung der Berechnungsweise auf die hier vermessenen Lösungen.
Die nach der Vektoraddition berechneten theoretischen Dipolmomente sollen im Vergleich mit den experimentellen Daten direkte Hinweise auf die Größe des Verdrillungswinkels des Anilinringes geben.
Außerdem ist beabsichtigt, durch die Messung der polarisierten Absorptionsspektren verstreckter Polyvinylalkohol-Folien die Richtung des Übergangsdipolmomentes für verschiedene Absorptionsbanden zu bestimmen.
Ein weiterer Gesichtspunkt besteht in der Aufnahme der UV-Spektren der Substanzen in konzentrierter Schwefelsäure zur Beurteilung des Einflusses der Protonierung der vorhandenen Stickstoffatome auf die Geometrie des Moleküls.
Die Messung der UV-Spektren bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ($T \sim 77\,K$) soll im Vergleich mit den bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektren Informationen über die Struktur der Moleküle in Lösung bei Raum- und tiefer Temperatur liefern. In diesem Zusammenhang kommt auch der Beurteilung des allgemeinen Fluoreszenzverhaltens der Substanzen Bedeutung zu. Mögliche Fluoreszenzerscheinungen sollen in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raum- und Tieftemperatur beobachtet werden.

3. BESTIMMUNG DES MOLEKULAREN ELEKTRISCHEN DIPOLMOMENTES

3.1. Experimentelle Bestimmung der Dipolmomente auf der Grundlage der Debyeschen Dipoltheorie

3.1.1. Theoretische Grundlagen

Will man einen Einblick in die Ladungsverteilung im Molekül erhalten, ist es notwendig, das Verhalten des Moleküls im elektrischen Feld zu untersuchen.
Durch Einführen eines Dielektrikums in ein homogenes elektrisches Feld (Kondensator) entstehen Polarisationserscheinungen, die zu einer Erhöhung der Kapazität führen. Die aufgrund dieses Effektes direkt meßtechnisch zugängliche Größe ε (statische Dielektrizitätskonstante) läßt sich folgendermaßen darstellen:

$$\varepsilon = \frac{F_o}{F} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon = \frac{C}{C_o}$$

F_o: Feldstärke im Vakuum
F : Feldstärke mit Dielektrikum
C_o: Kapazität im Vakuum
C : Kapazität mit Dielektrikum

Das Verschieben der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte induziert ein elektrisches Moment, das gegeben ist zu:

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{F}$$

α = Polarisierbarkeit

Es stellt sich nun die Frage nach der Verknüpfung des Dipolmomentes $\vec{\mu}$ mit der DK ε.
Nach der Debyeschen Dipoltheorie (7) ist die Gesamtpolarisation P eines Moleküls durch folgende Summe

gegeben:

$$P = \underbrace{P_E + P_A}_{= P_V} + P_O \qquad (1)$$

P_E bezeichnet den Beitrag zur Gesamtpolarisation, der durch die Verschiebung der Elektronen hervorgerufen wird, P_A stellt die Größe für die Verschiebung der Atome dar, und P_O berücksichtigt die Orientierung polarer Moleküle im elektrischen Feld. P_V wird als Verschiebungspolarisation bezeichnet. Während bei unpolaren Molekülen lediglich $P_E + P_A$ angeregt werden (induzierter Dipol), ist bei polaren Molekülen eine Orientierung der schon vorhandenen permanenten Dipole im elektrischen Feld festzustellen (Berücksichtigung von P_O).
Da die Verschiebung der Elektronen etwa 10^{-14} bis 10^{-16}sec. beträgt, läßt sich hier die Anregung bereits mit sichtbarem Licht (Na-D-Lampe) durchführen. Zur Verschiebung der Atomlagen wird Infrarot-Licht benötigt, und die relativ langsame Ausrichtung der permanenten Dipole erfolgt mittels Radiowellen (Meßfrequenz: 2MHz); hierbei werden selbstverständlich P_E und P_A mit angeregt.

Nach der Maxwellschen Theorie der elektrodynamischen Vorgänge läßt sich eine Verknüpfung der DK ε mit der Molpolarisation P ableiten, die zu der von CLAUSIUS und MOSOTTI aufgestellten Beziehung führt:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_L \alpha \equiv P \qquad (2)$$

α = Gesamtpolarisierbarkeit

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_o$$

Aus den Teilgleichungen (Glchgg. 4) für P_E, P_A und P_O läßt sich schließlich die DEBYE-CLAUSIUS-MOSOTTI-Gleichung formulieren:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_L \left(\alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \qquad (3)$$

mit

$$P_E = \frac{4}{3} \pi N_L \alpha_e$$
$$P_A = \frac{4}{3} \pi N_L \alpha_a \qquad (4)$$
$$P_O = \frac{4}{3} \pi N_L \alpha_o$$

und

$$\alpha_o = \frac{\mu^2}{3kT}$$

Die Größen P_E und P_A sind hierbei von der Temperatur unabhängig, während die Orientierungspolarisation P_O eine temperaturabhängige Größe darstellt (Orientierung der permanenten Dipole im elektrischen Feld).

Zur Berechnung des Dipolmomentes μ ist eine Bestimmung von P_O notwendig, die prinzipiell auf zwei Wegen durchgeführt werden kann:

1. aus der Differenz $P - P_E - P_A = P_O$

Hier berechnet man auf der Grundlage der Maxwell-Gleichung $\varepsilon = n^2$ die Molrefraktion R_M:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_L \alpha_e \qquad (5)$$

LORENTZ-LORENZ-Gleichung

Bei Abschätzung der Atompolarisation P_A zu 10%P_E ergibt sich das Dipolmoment μ aus folgendem Ausdruck:

$$\mu = f \cdot \sqrt{(P - 1.1R_M) \cdot T} \quad [D] \qquad (6)$$

Hierbei erfolgt die Berechnung von μ bei einer Temperatur aus den Meßgrößen ε, n und d.

2. nach der temperaturabhängigen Methode
Die Differentiation der Gleichung (3) nach $\frac{1}{T}$ liefert:

$$\frac{dP}{d(\frac{1}{T})} = \frac{4\pi N_L}{3} \cdot \frac{\mu^2}{3k} = P_0 \cdot T \qquad (7)$$

Durch Auftragen von P gegen $\frac{1}{T}$ erhält man direkt aus der Steigung der Geraden die Orientierungspolarisation P_0 und damit das Dipolmoment μ. Hierzu ist die Molpolarisation P bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Da jedoch in verdünnten Lösungen die Molpolarisation P_2 des gelösten Stoffes i.a. von der Konzentration abhängig ist, muß man auf unendliche Verdünnung extrapolieren und den erhaltenen Wert $P_{2\infty}$ nach einer von HEDESTRAND (8) aufgestellten Beziehung zur Berechnung von μ heranziehen:

$$P_{2\infty} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{d_1} + \frac{3 \cdot M_1 \cdot \alpha \varepsilon_1}{d_1 (\varepsilon_1 + 2)^2} \qquad (8)$$

mit

$$\beta d_1 = \frac{d_{1,2} - d_1}{x_2} \quad \text{und} \quad \alpha \varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_{1,2} - \varepsilon_1}{x_2}$$

x_2 = Molenbruch der gelösten Komponente

Nach der Debyeschen Theorie gelten die Verfahrensweisen streng genommen nur für nichtpolare Gase und polare Gase bei niedrigen Drucken, bei denen die Größe des Dipolmomentes eines Moleküls nicht durch elektrostatische Effekte der umgebenden Moleküle gestört wird und somit keine oder nur äußerst geringe Wechselwirkung der Teilchen untereinander vorhanden ist (40). Die Debyesche Dipoltheorie kann jedoch in erster Näherung auch für verdünnte Lösungen polarer Stoffe in unpolaren Lösungsmitteln angewandt werden.
Während insbesondere bei der Bestimmung des Dipolmomentes

nach der temperaturabhängigen Methode bei verdünnten Lösungen Vorsicht geboten ist, da die Linearität zwischen P und $\frac{1}{T}$ oft nicht gegeben ist, bietet gerade dann die μ-Bestimmung bei einer Temperatur eine einfache und innerhalb der Fehlergrenzen akzeptable Methode, wenn es auf vergleichende Aussagen physikalischer Verhältnisse in einem Lösungsmittel ankommt.

Da bereits frühzeitig festgestellt wurde, daß für viele Substanzen nicht immer eine lineare Abhängigkeit zwischen der Molpolarisation P und der Konzentration c gegeben ist und daher die Extrapolation von P_2 auf unendliche Verdünnung fehlerhaft wird, wurden zahlreiche andere Extrapolationsverfahren zur Berechnung von $P_{2\infty}$ entwickelt, die physikalisch gleichwertig sind.
Diese Berechnungen gehen auf die von HEDESTRAND (8) bereits 1929 dargestellte Beziehung (Glchg.8) zurück, der bei verdünnten Lösungen direkt die Extrapolation der DK und der Dichte der Lösungen auf unendliche Verdünnung zugrunde legte. Die DK- und Dichte-Meßwerte liefern in jedem Fall eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration. Die Extrapolationsmethode wurde von GUGGENHEIM (10) auch auf den Brechungsindex ausgedehnt. Bei Verwendung dieser empirischen Ansätze für die Konzentrationsabhängigkeit der Meßwerte ε_{12}, d_{12} und n^2_{12} unterscheiden sich die einzelnen Verfahren zur Berechnung der Molpolarisation $P_{2\infty}$ bei unendlicher Verdünnung nur durch die Wahl der Konzentrationseinheit (Molenbruch f oder Gewichtsbruch w) und durch die Wahl der Dichtevariablen (Dichte d oder spezifisches Volumen v). Während die identischen Extrapolationsverfahren von HEDESTRAND (8) und TREIBER und KOREN (101) die Größen d und f und die Methode von HALVERSTADT und KUMLER (102) die Größen v und w verwenden, extrapolieren GUGGENHEIM und SMITH (10,11), LE FEVRE und VINE (103) sowie FUJITA (104) und SRIVASTAVA und CHARANDAS (105) die

Meßwerte d und w auf unendliche Verdünnung.

Im Gegensatz zu diesen auf der Debyeschen Theorie basierenden Ansätzen findet man bei SCHOLTE (106) und ROSS und SACK (107) Formeln, die sich aus dem physikalisch unterschiedlichen Modell nach ONSAGER (96) ableiten lassen.
Die Onsagersche Theorie geht wie die Debye-Theorie von einem kugelförmigen Molekülmodell mit einem Punktdipol aus. Durch die Berücksichtigung der Beeinflussung des Dipolmomentes eines Moleküls durch die Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen wird nach ONSAGER im Gegensatz zur Debyeschen Theorie das sog. Reaktionsfeld R eingeführt. Für reine polare Flüssigkeiten liefert der verbesserte Onsagersche Ansatz demnach genauere Ergebnisse als der Debye-Ansatz. Dies wird anhand der Ergebnisse einiger polarer Flüssigkeiten im Vergleich zu den Werten im Gaszustand bestätigt (28). Einige prinzipielle Mängel der Onsager-Theorie, wie z.B. die vereinfachte Beschreibung der Ladungsverteilung im Molekül, die in einem polaren Molekül wesentlich komplizierter ist oder die Betrachtung der Umgebung eines Moleküls als einen kontinuierlichen Wirkungsbereich mit einer konstanten makroskopischen Dielektrizitätskonstanten, führten KIRKWOOD (108) zu einer Verbesserung der Theorie. Er betrachtete nicht ein einziges Kugelmolekül, sondern den gesamten kugelförmigen Bereich mehrerer Moleküle, bei dem die Anwendung einer makroskopischen Dielektrizitätskonstanten gerechtfertigt ist. Die recht genauen Werte der Dipolmomente einiger polarer Substanzen im Vergleich zu den Werten der gasförmigen Spezies bestätigen die Gültigkeit des theoretischen Ansatzes (28).
Weitere Gleichungen zur Beschreibung des dielektrischen Verhaltens polarer Flüssigkeiten wurden von FRÖHLICH (109,110), SYRKIN (111) und OSIPOV (112) entwickelt.
Die von einigen Autoren (113,114,115) vorgenommene

Ausdehnung der Onsager-Theorie auf ein ellipsoidales Molekülmodell einer polaren Substanz brachten keine Verbesserungen gegenüber der ursprünglichen Onsager-Gleichung.

Da die Onsager-Theorie lediglich zur Untersuchung reiner polarer Flüssigkeiten Anwendung findet und bei Lösungen die mikroskopische Umgebung der gelösten Moleküle nicht einheitlich ist, wurden für die in dieser Arbeit untersuchten polaren Substanzen in unpolaren Lösungsmitteln die Berechnungen auf der Grundlage der Debyeschen Theorie durchgeführt.
Eine detaillierte Zusammenstellung dieser Theorien bzw. Extrapolationsmethoden findet sich bei MINKIN (28) bzw. CZEKALLA (9).

Wegen der experimentellen Vorzüge und der daraus resultierenden Meßgenauigkeit ist innerhalb der Debyeschen Theorie die von GUGGENHEIM und SMITH (10,11) entwickelte Methode eines der gebräuchlichsten Verfahren. Die Verbesserung der Vorschrift gegenüber den anderen Methoden besteht darin, daß hier lediglich die DK ε und der Brechungsindex n der Lösungen zu bestimmen sind und nicht die relativ ungenaue Größe der Dichte d der Lösungen; eine Dichtebestimmung ist ausschließlich am Lösungsmittel vorzunehmen.
Die grundlegende Beziehung lautet:

$$\mu^2 = \frac{27 \cdot kT}{4\pi N_L} \cdot \frac{1}{d_1(\varepsilon_1 + 2)^2} \cdot (a_\varepsilon - a_n) \cdot M_2 \qquad (9)$$

allgemeine Konstante, abhängig von der Temperatur	Lösungsmittelkonstante	Meßwertparameter	Molekulargewicht der gelösten Substanz

mit $a_\varepsilon = \frac{d(\varepsilon_{12} - \varepsilon_1)}{dw_2}$ und $a_n = \frac{d(n^2_{12} - n^2_1)}{dw_2}$ (9a)

w_2 = Gewichtsbruch der gelösten Substanz

Mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung können die Größen a_ε und a_n bestimmt werden. Die Gültigkeit der Gleichung(9) ist empirisch bestätigt. Die Formel beruht auf den bereits genannten Annahmen und Einschränkungen der Debyeschen Theorie. Zusätzlich liegen der Methode von GUGGENHEIM noch folgende Näherungen zugrunde:

1. Der Beitrag der Atompolarisation P_A zur Gesamtpolarisation wird vernachlässigt.
   Dies ist in erster Näherung für Moleküle zulässig, deren Dipolmoment über 1 D liegt. Da hier die Elektronenpolarisation P_E gegenüber der Orientierungspolarisation P_O gering wird, liefert die Vernachlässigung der Atompolarisation P_A keinen Beitrag zum Fehler im Dipolmoment μ.
2. Die Messung des Brechungsindex' n_D erfolgt mit Hilfe der Na-D-Linie; es wird keine Extrapolation auf unendlich lange Wellen vorgenommen.
   Eine Bestimmung von n_∞ wäre durch Messung des Brechungsindex' bei mehreren Wellenlängen möglich, jedoch wird hierbei auch keine höhere Genauigkeit erreicht (12). Der Fehler bei der Anwendung der Beziehung $n_D = n_\infty$ liegt in der Größenordnung des Fehlers von P_A, so daß die obige Verfahrensweise zulässig ist.

3.1.2. Experimenteller Teil

3.1.2.1. Messung der Dielektrizitätskonstanten

Zur Bestimmung der DK wurde das Dipolmeter DM 01 (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, WTW-Weilheim) mit der Meßzelle DFL 1 verwendet. Das Gerät arbeitet nach der sog. Überlagerungsmethode (Schwebungsmethode),

bei der die Schwingungen zweier hochfrequenter Oszillatoren in einem Mischteil überlagert werden. Die Meßfrequenz von 2 MHz gestattet bei der verwendeten Meßzelle eine Meßempfindlichkeit von $\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = 4 \cdot 10^{-5}$.

3.1.2.2. Eichung des Meßdrehkondensators

Die Eichung des Gerätes, bei der der lineare Zusammenhang zwischen der DK und den Skalenteilen überprüft wurde, erfolgte mit den Lösungsmitteln Cyclohexan, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Hierbei wurde jeweils der Mittelwert aus drei Messungen berechnet. Die Werte der bei einer Meßtemperatur von 20°C vorgenommenen Eichung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Eichflüssigkeit	Meßwert/ Skt.	Korr.	korr.Meßwert/ Skt.	ε_{20}
Cyclohexan	2780.9	±0	2780.90	2.0228
CCl_4	3277.5	±0	3277.50	2.2363
Benzol	3386.0	-0.17	3385.83	2.2826

Tabelle 1: Eichung des Meßdrehkondensators bei 20°C

Die ε_{20}-Werte sind der Literatur (13,14) entnommen.
Eine graphische Darstellung der Tabelle 1 findet sich in Abbildung 1.
Die Werte der für verschiedene Temperaturen durchgeführten Eichung sind in Tabelle 2 dargestellt.

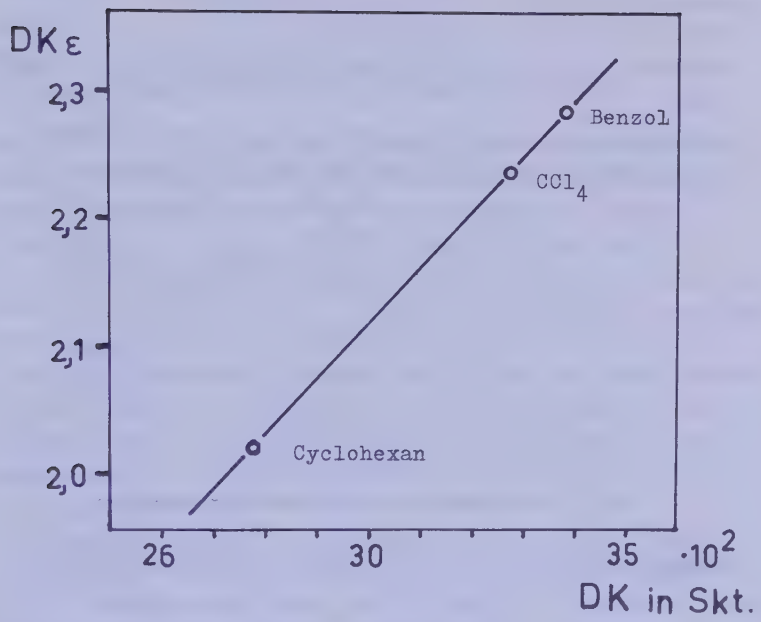


Abbildung 1: Eichkurve des Dipolmeters mit der Meßzelle DFL 1 bei t=20°C

t/°C	Cyclohexan		Benzol		CCl_4	
	korr. Meßw./Skt.	ε_1	korr. Meßw./Skt.	ε_1	korr. Meßw./Skt.	ε_1
15	2796.82	2.03075	3407.00	2.29255	3299.09	2.24618
20	2780.90	2.0228	3385.83	2.2826	3277.50	2.2363
25	2764.60	2.01485	3364.95	2.27265	3257.00	2.22642
30	2747.90	2.0069	3343.80	2.2627	3236.00	2.21654
35	2731.20	1.99895	3322.35	2.25275	3215.00	2.20666

Tabelle 2: Eichung des Meßdrehkondensators bei verschiedenen Temperaturen

Für die Berechnung der ε_1-Werte wurden folgende Temperaturkoeffizienten der Literatur entnommen:

Cyclohexan: $k_T = -0.00159\ \text{Grad}^{-1}$ (15,16)

Benzol: $k_T = -0.00199 \pm 0.06 \cdot 10^{-3}\ \text{Grad}^{-1}$ (15,13)

CCl_4: $k_T = -0.001976 \pm 0.013 \cdot 10^{-3}\ \text{Grad}^{-1}$ (15,17)

Die Eichfaktoren $\Delta\varepsilon/\Delta S$ lassen sich für verschiedene Temperaturen aus der Steigung der Geraden berechnen:

t/°C	$\Delta\varepsilon/\Delta S$
15	$4.294 \cdot 10^{-4} \pm 0.3 \cdot 10^{-6}$
20	$4.287 \cdot 10^{-4} \pm 1.2 \cdot 10^{-6}$
25	$4.290 \cdot 10^{-4} \pm 0.7 \cdot 10^{-6}$
30	$4.289 \cdot 10^{-4} \pm 0.6 \cdot 10^{-6}$
35	$4.293 \cdot 10^{-4} \pm 0$

Tabelle 3: Eichfaktoren für verschiedene Temperaturen

Für eine Temperatur von 20°C ändert sich somit der Meßwert pro Skalenteil um $4.287 \cdot 10^{-4}\varepsilon$. Mit Hilfe der Eichfaktoren läßt sich die DK der Lösungen in dem entsprechenden Lösungsmittel bei den angegebenen Temperaturen berechnen.

Für die in Cyclohexan und Benzol durchgeführten Messungen wurden die Lösungen mit Hilfe eines gebogenen Glasrohres mit drehbarem Schliffgelenk unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in die DK-Meßzelle eingefüllt.
Die hydroxi-substituierten Derivate konnten wegen ihrer Unlöslichkeit in Cyclohexan und Benzol nicht vermessen werden. Das dreikernige N,N'-Bis-(4-pyridinal)-p-phenylendiamin war in Cyclohexan ebenfalls unlöslich. Die Löslichkeitsuntersuchungen bezogen sich auf die bei den

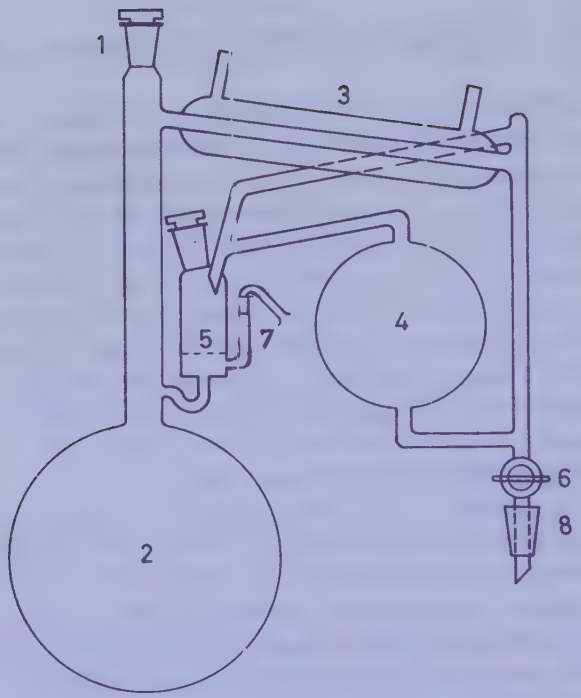
Messungen verwendeten Konzentrationen (10^{-3} - $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l).

3.1.2.3. Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel

Da zur Bestimmung der DK hochreine, trockene Lösungsmittel benötigt werden und schon geringe Wasserspuren die DK verfälschen, wurden die Lösungsmittel durch Destillation in einer mit Maschendrahtringen aus V4A-Stahl beschickten Füllkörperkolonne und anschließendes Perkolieren über Al_2O_3 (N, Akt.I der Fa. Woelm) gereinigt und vorgetrocknet (18). Die anschließende dreitägige Feintrocknung wurde in einer Umlaufdestillationsapparatur (19,20) (Bild 2) über Molekularsieb der Porengröße 4Å durchgeführt. Um das Eindringen von Schliffett in das Lösungsmittel zu vermeiden, wurden sämtliche Schliffe mit Teflon-Manschetten abgedichtet.
Die Überwachung des Trocknungsprozesses geschah sowohl UV-spektroskopisch als auch mit Hilfe der DK-Messungen. Die Umlaufapparatur wurde bei Wechsel des Lösungsmittels mit destilliertem Aceton gespült und mit getrocknetem Stickstoff trockengeblasen. Das verbrauchte Lösungsmittel konnte aus den Lösungen über die Füllkörperkolonne abdestilliert und anschließend über Al_2O_3 perkoliert werden; es fand somit als reines Lösungsmittel erneut Verwendung.

3.1.2.4. Messung des Brechungsindex'

Der Brechungsindex ließ sich mit einem Eintauchrefraktometer der Fa.C.Zeiss mit austausch- und temperierbaren Meßprismen und einer Na-Lampe mit einer Genauigkeit von $\Delta n = \pm 1 \cdot 10^{-5}$ bestimmen.



1 = Schliff zur Beschickung
2 = Siedekolben
3 = Kühler
4 = Vorratsraum des trockenen Lösungsmittels
5 = Trockenkammer (einsetzen von Drahtkörben mit Trockenmittel)
6 = Abfüllhahn für 4
7 = Entlüftungskapillare
8 = Schliff zur Meßzelle

Bild 2 Umlauf-Trockenapparatur

Die Justierung des Refraktometers wurde bei einer Temperatur von 20°C mit dem entsprechenden Lösungsmittel und dem dazugehörigen Prisma durchgeführt.
Die zu den entsprechenden Skalenteilen zugehörigen Brechungsindizes konnten der Literatur entnommen werden(21):

Cyclohexan : $n_D^{20} = 1.42623$

Benzol: $n_D^{20} = 1.50108$

CCl_4: $n_D^{20} = 1.46044$

3.1.2.5. Messung der Dichte

Die Dichte der Lösungen, die als Meßgröße bei der Berechnung der Dipolmomente nach der temperaturabhängigen Methode benötigt wird, wurde mit einem handelsüblichen Pyknometer bestimmt.
Das Volumen des Pyknometers wurde unter Berücksichtigung der Dichte der Luft und unter Verwendung destillierten Wassers bei 20°C als Mittelwert aus drei Messungen zu $V = 24.825\ cm^3$ ermittelt.
Hieraus ergeben sich die in Tabelle 4 aufgeführten, für verschiedene Temperaturen gemessenen Dichtewerte der Lösungsmittel.

t/°C	d_1/gcm^{-3}	
	Cyclohexan	Benzol
15	0.78298	0.88397
20	0.77840	0.87847
25	0.77366	0.87322
30	0.768935	0.86804
35	0.76422	0.86267

Tabelle 4: Dichte der Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen

Das Pyknometer wurde direkt im Thermostaten temperiert.

3.1.2.6. Messung der Temperatur

Die Temperierung der Dipolmetermeßzelle und des Meßprismas am Refraktometer erfolgte über einen geschlossenen Wasserkreislauf mittels des Thermostaten R20 der Fa. Haake. Unmittelbar hinter die DK-Meßzelle wurde ein Thermistor geschaltet, der es gestattete, die Temperatur mit Hilfe eines Temperatur-Meßgerätes der Fa. Knauer auf $\pm 0.03^{\circ}C$ zu regulieren und abzulesen. Mit einem geeichten Thermometer, bei dem eine Meßunsicherheit von $\Delta T = \pm 0.02^{\circ}C$ angegeben war, konnte die Eichung des Thermistors durchgeführt werden. Die Richtigkeit der Anzeige wurde mit einem zweiten Thermometer überprüft.

3.1.3. Meßergebnisse

3.1.3.1. Methode von GUGGENHEIM und SMITH

Die nach der Methode von GUGGENHEIM und SMITH bei $T = 20^{\circ}C$ in Cyclohexan und Benzol bestimmten Dipolmomente sowie die zugehörigen a_{ε}- und a_n-Werte sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.
Für jede Meßreihe wurden jeweils sieben Konzentrationen hergestellt und vermessen. Nach jeder Meßreihe mußte eine neue Lösungsmittel-Charge in der Umlaufapparatur getrocknet werden.

Die Berechnung der a_{ε}- und a_n-Werte wird mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate entsprechend Gleichung 9a durchgeführt. Die Differenz der DK der Lösung und des Lösungsmittels bzw. der Quadrate des Brechungsindex' der Lösung und des Lösungsmittels wird gegen den Gewichtsbruch w_2

Substanz	Cyclohexan			Benzol		
	a_ε	a_n	μ/D	a_ε	a_n	μ/D
Benzyliden-anilin	1.593	0.455	1.54 1.57 (Lit. 22,2)	2.243	0.385	1.74
4-Pyridi-nalanilin	3.786	0.966	2.43	4.904	0.328	2.73 3.17 (bei 25°C Lit.2)
4-PA-$N(CH_3)_2$	10.087	0.744	4.91	14.813	0.517	5.37
4-PA-OCH_3	4.810	0.323	3.30	6.589	0.415	3.43
3(5)-PA-OCH_3	3.342	0.627	2.57	4.799	0.510	2.86
2(6)-PA-OCH_3	1.562	0.522	1.59	2.720	0.419	2.09
4-PA-CH_3	4.464	0.585	2.95	5.996	0.421	3.13
4-PA-F	1.483	0.572	1.45	2.746	0.499	2.01 (1.Mess.)
				2.706	0.466	2.00 (2.Mess.)
4-PA-Cl	1.653	0.356	1.79	2.469	0.407	2.00
4-PA-Br	1.433	0.271	1.86	1.925	0.239	1.99
4-PA-J	1.093	0.399	1.56	1.743	0.374	1.94
N,N'-Bis	—	—	—	2.302	0.774	1.98

Tabelle 5: Werte der nach der Methode von GUGGENHEIM und SMITH bei 20°C berechneten Dipolmomente und Steigungsparameter

aufgetragen. Da für $w_2 \rightarrow 0$ $\varepsilon_{12} = \varepsilon_1$ und $n_{12}^2 = n_1^2$ wird, ergeben sich Nullpunktsgeraden, deren Steigungsparameter die Werte a_ε und a_n darstellen.
Für 4-PA-$N(CH_3)_2$ sind exemplarisch die Ausgleichsgeraden in Abbildung 3 graphisch dargestellt.
Das Dipolmoment wird nach Gleichung 9 berechnet.

Auffallend ist die aus den Werten der Tabelle 5 abzulesende Lösungsmittelabhängigkeit der Dipolmomente. Die in Benzol erhaltenen höheren Werte im Gegensatz zu denen in Cyclohexan zeigen, daß die Wechselwirkung der gelösten Moleküle mit den Lösungsmittelmolekülen nicht zu vernachlässigen ist. Hierdurch wird die Gültigkeit der Debyeschen Theorie für die hier untersuchten Stoffe in unpolaren Lösungsmitteln eingeschränkt. Dies wirkt sich besonders bei der in einem der nächsten Kapitel zu besprechenden temperaturabhängigen Methode zur Berechnung der Dipolmomente aus. Die μ-Werte gelten folglich streng genommen nur in dem betrachteten Lösungsmittel. Jedoch sollte die Zulässigkeit vergleichender Aussagen in einem Lösungsmittel (z.B. bezüglich des Substituenteneffektes) nicht von dieser Einschränkung betroffen sein.

Um das einwandfreie Arbeiten der Geräte und die Zulässigkeit der Berechnungsweise zu überprüfen, wurden die Dipolmomente der Grundsubstanzen Benzylidenanilin und 4-Pyridinalanilin bestimmt und mit Literaturwerten verglichen. Im Fall des Benzylidenanilin, dessen Dipolmoment in der Literatur als gesichert angesehen wird (2,22,26,27), ist eine gute Übereinstimmung der Werte in Cyclohexan festzustellen. Die größere Differenz der Werte beim 4-Pyridinalanilin in Benzol läßt sich unter Umständen auf die unterschiedlichen Temperaturen zurückführen.
Durch ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung(3)

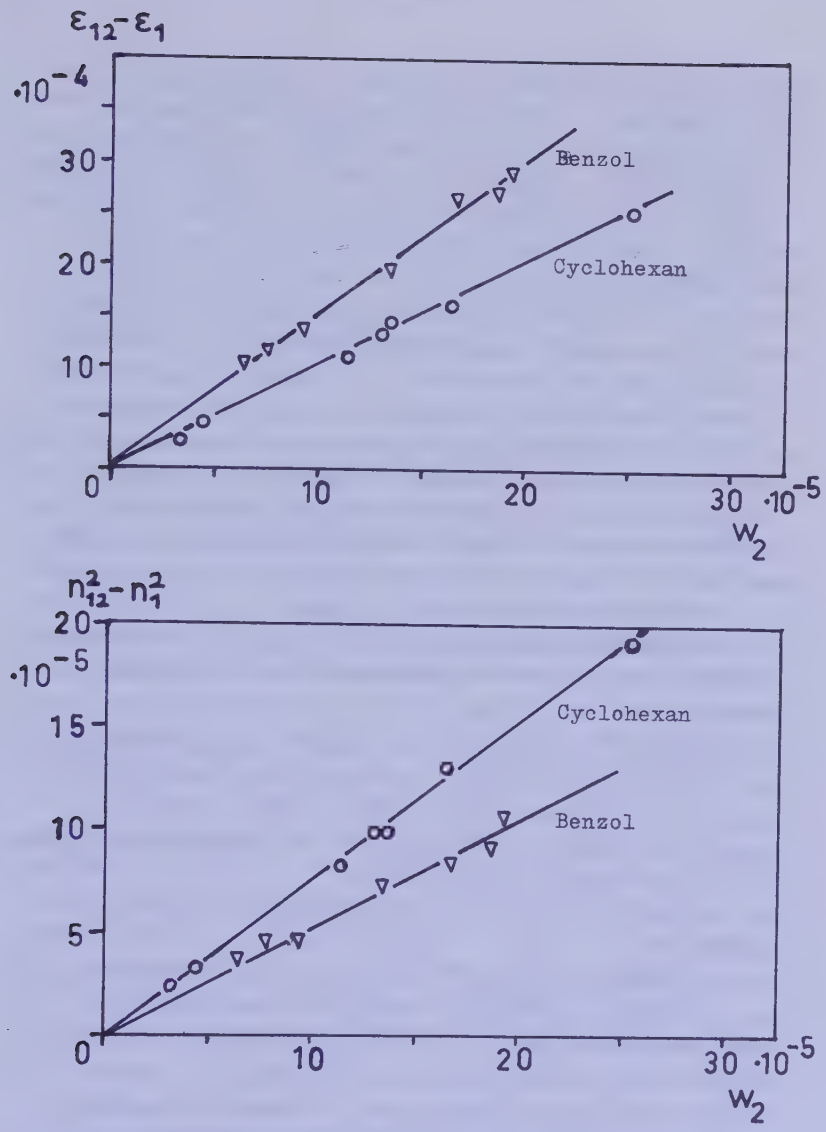


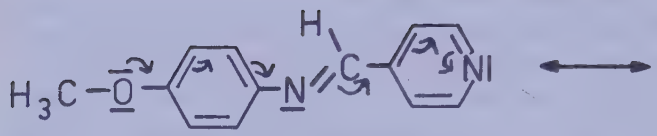
Abbildung 3: Ausgleichsgeraden zur Berechnung der Steigungsparameter a_ε und a_n am Beispiel des 4-PA-$N(CH_3)_2$

und durch die Unterschiede in den UV-Spektren des 4-Pyridinalanilin und des planaren trans-Stilben und trans-Azobenzol ist eine starke Verdrillung des Anilinringes (35-55°) im unsubstituierten 4-Pyridinalanilin für das gelöste Molekül experimentell festgestellt worden. Dieser Befund wird durch die Ähnlichkeit der UV-Spektren des Benzylidenanilin und 4-Pyridinalanilin erhärtet. Im Gegensatz zum Benzylidenanilin muß jedoch nach röntgenstrukturanalytischen Messungen (31) für das 4-Pyridinalanilin eine prinzipiell andere Geometrie im kristallinen Zustand vorliegen, die im Unterschied zum gelösten Molekül eine nahezu planare Konformation ergibt. Der direkte Vergleich der Dipolmomente des unsubstituierten mit den substituierten 4-Pyridinalanilinen liefert somit unmittelbar Informationen über das Ausmaß der $\pi-\pi$-Konjugation im gelösten Molekül und damit auch über die Verdrillung des Anilinringes.
Auf die geringe Verdrillung ($\sim 10^{\circ}$) (3) des entfernten Pyridinringes sollte der Substituent wenig Einfluß haben.

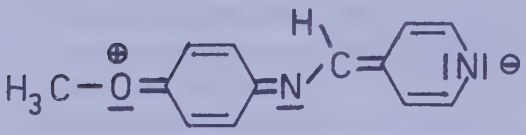
Die Werte der Dipolmomente der substituierten Pyridinalaniline bestätigen qualitativ die aus den UV-Spektren in einer vorhergehenden (6) und in dieser Arbeit gewonnenen Aussagen hinsichtlich der Geometrie des Moleküls und dessen Elektronenverteilung.
Die Zusammenhänge werden im folgenden ausführlich diskutiert.
Extrem hohe Werte lassen sich deutlich beim 4-PA-$N(CH_3)_2$ und 4-PA-OCH_3 feststellen. Gemäß den ausgeprägten Donatoreigenschaften der beiden Substituenten ist eine starke Elektronenverschiebung im Molekül zu erwarten, was durch die hohen permanenten Dipolmomente experimentell bestätigt wird. Die Elektronenverschiebung wird durch den Ringstickstoff des Pyridinkerns begünstigt (pull-push-System). Die Folge ist die Zurückdrängung

der n-π-Wechselwirkung zugunsten einer π-π-Konjugation, verbunden mit der Einebnung des Moleküls in eine planare Konformation. Die relativ geringen Dipolmomente der halogensubstituierten 4-Pyridinalaniline zeigen diesen Effekt in weitaus geringerem Maße. Hier ist mit Sicherheit eine starke Verdrillung des Anilinringes vorhanden. Die zunehmenden Donatoreigenschaften des Substituenten zeigen sich ebenfalls in beiden Lösungsmitteln in der Reihenfolge der Dipolmomente: $\mu_{4\text{-PA}} < \mu_{4\text{-PA-CH}_3} < \mu_{4\text{-PA-OCH}_3}$.

Interessant ist weiterhin die Abhängigkeit des Dipolmomentes bei den OCH_3-Derivaten von der Stellung des Ringstickstoffs. Die Werte nehmen sowohl in Cyclohexan als auch in Benzol in der Reihenfolge para $\rightarrow$ meta $\rightarrow$ ortho ab. Dies entspricht den abnehmenden Acceptoreigenschaften des Ring-N-Atoms in den entsprechenden Positionen und der damit verbundenen abnehmenden Konjugationsmöglichkeit des gesamten π-Elektronensystems. Eine unterschiedliche Drehung des Pyridinkerns bei verschiedener Ring-N-Position ist bei diesem Effekt mit Sicherheit vorhanden. Da man für das ortho-Derivat ähnlich wie für das para-Derivat eine chinoide Innerionoidstruktur (Abbildung 4) formulieren kann, müßte jedoch das Dipolmoment des o-PA-OCH_3 ähnlich hoch sein wie das des p-PA-OCH_3. Das geringe Dipolmoment des o-PA-OCH_3 zeigt jedoch, daß einer chinoiden Grenzstruktur bei dieser Verbindung in Lösung wenig Bedeutung beizumessen ist. Bei dem m-Derivat kann diese Struktur ohnehin nicht formuliert werden, während bei dem p-Isomeren ein Anteil der ionischen Struktur nicht auszuschließen ist.



aromatische Grenzstruktur



chinoide Innerionoidstruktur

Abbildung 4: Grenzstrukturen des 4-PA-OCH_3

Das völlig symmetrisch gebaute N,N'-Bis-(4-pyridinal)-p-phenylendiamin (Abbildung 5) läßt ein Dipolmoment von 0 D erwarten; der relativ hohe Wert von 1.98 D in Benzol deutet jedoch auf eine nicht-ebene Geometrie des Moleküls hin.

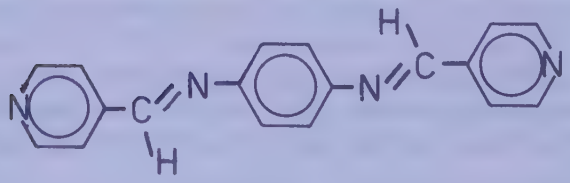


Abbildung 5: Struktur des
N,N'-Bis-(4-pyridinal)-p-phenylendiamin

Die bei den vermessenen substituierten 4-Pyridinalanilinen aufgetretenen höheren experimentellen Werte der Dipolmomente in Benzol im Vergleich zu denen in Cyclohexan führten zu der Vermutung, daß hier eine Elektronen-Donator-Acceptor(EDA)-Komplexbildung vorliegen könnte. Wegen der stärkeren Beeinflussung der gelösten Moleküle und der damit verbundenen geringeren Orientierungsmöglichkeit im elektrischen Feld müßten sonst mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels die Dipolmomente abnehmen. Im Fall des Benzol führt jedoch aufgrund der durch die π-Elektronen bedingten erhöhten Polarisierbarkeit des Benzol-Moleküls im Gegensatz zum Cyclohexan die Wechselwirkung mit den gelösten Molekülen zu einer erhöhten Gesamtpolarisation und damit auch zu einem höheren Dipolmoment.

Die Frage nach der Existenz eines definierten EDA-Komplexes wurde mit Hilfe der UV-Spektren des 4-PA-$N(CH_3)_2$ und des N,N'-Bis in Benzol(p.a.) und in Mesitylen(gereinigt) als stärkerem Elektronendonator untersucht.
Es müßte sich in jedem Fall eine dem Elektronenübergang vom Donator zum Acceptor zuzuordnende langwellige Charge-Transfer-Bande zusätzlich zu den Banden der reinen Komponenten zeigen.
Jedoch waren solche Absorptionsbanden im Bereich von 500 - 700 nm nicht zu beobachten, so daß keine experimentellen Beweise für eine EDA-Komplexbildung vorliegen.
Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß unspezifische Wechselwirkungen der Moleküle untereinander und eine lockere Bindung zwischen dem π-Elektronensystem des Benzol und dem substituierten 4-Pyridinalanilin vorhanden ist.

3.1.3.2. Temperaturabhängige Methode

Wie bereits in Kapitel 3.1.1. dargestellt, läßt sich die Debyesche Theorie streng genommen nur bei Gasen unter niedrigem Druck anwenden. Die Bestimmung des Dipolmomentes polarer Substanzen in unpolaren Lösungsmitteln wird demgegenüber aufgrund der Wechselwirkung der gelösten Teilchen mit den Lösungsmittelmolekülen zu abweichenden Ergebnissen führen. Wenn auch die Anwendung der Guggenheim-Smith-Methode zu vernünftigen Ergebnissen führt (Kap. 3.1.3.1.) und damit die Debyesche Theorie in erster Näherung für verdünnte Lösungen ihre Gültigkeit behält, gehen die Ansichten über die Anwendbarkeit der temperaturabhängigen Methode für verdünnte Lösungen in der Literatur auseinander. Während gelegentlich die letztere Methode mit Erfolg zur Berechnung von Dipolmomenten gelöster polarer Substanzen angewandt wird (23), stellen andere Autoren ernebliche Abweichungen vom linearen Verhalten bei Auftragung der Molpolarisation $P_{2\infty}$ gegen $\frac{1}{T}$ (24,12,41) fest. Daher wird vor der Anwendung der temperaturabhängigen Methode bei stark polaren Molekülen in unpolaren Lösungsmitteln gewarnt. Man ist folglich gezwungen, für jede spezielle Substanzklasse dieses Verfahren auf seine Brauchbarkeit zu untersuchen.

In dieser Arbeit wurde dazu von einigen Substanzen exemplarisch die Dielektrizitätskonstante und die Dichte in Cyclohexan und Benzol bei fünf verschiedenen Temperaturen im Temperaturintervall von 15-35°C für verschiedene Konzentrationen bestimmt. Durch Auftragen der Meßwerte gegen den Molenbruch konnte mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung für jede Temperatur nach Gleichung(8) die Molpolarisation $P_{2\infty}$ der gelösten Substanz bei unendlicher Verdünnung berechnet und gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen werden. Die Korrelation der Molpolarisation $P_{2\infty}$ gegen $\frac{1}{T}$ (Abbildung 6) zeigt deutlich, daß die Werte sehr stark

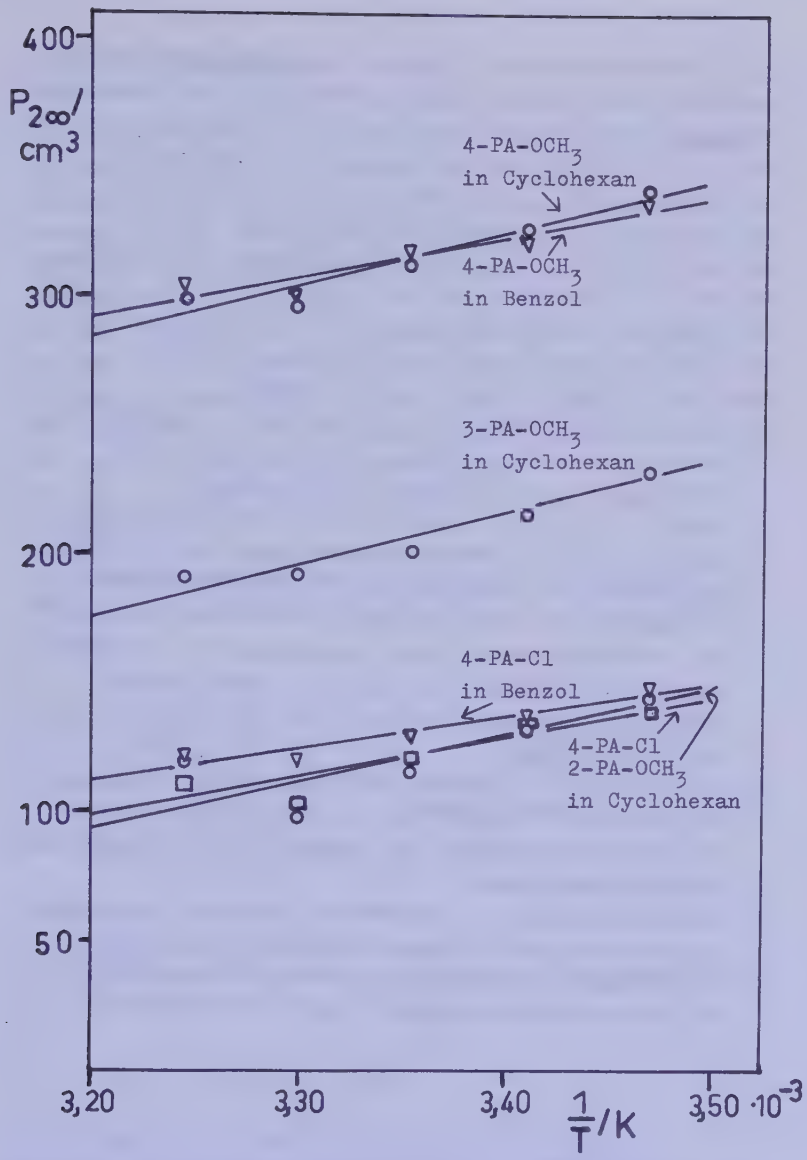


Abbildung 6: Temperaturabhängigkeit der Molpolarisation in Cyclohexan und Benzol zwischen 15 und 35°C
o, □ Meßwerte in Cyclohexan
▽ Meßwerte in Benzol

um die Ausgleichsgerade streuen und somit eine lineare Abhängigkeit in keiner Weise gegeben ist. Die temperaturabhängige Methode kann folglich für die hier untersuchten polaren Substanzen in Cyclohexan und Benzol nicht angewendet werden. Insbesondere fällt auf, daß der $P_{2\infty}$-Wert bei 35°C eine starke Abweichung von den übrigen Werten aufweist. Führt man dennoch mit diesen Werten eine Berechnung des Dipolmomentes durch, so sind die Dipolmomente mehr als doppelt so hoch wie die nach dem Guggenheim-Smith-Verfahren berechneten Werte.
Dies hat im wesentlichen folgende Gründe:

1. Sowohl in Cyclohexan als auch in Benzol besteht eine extrem hohe Wechselwirkung der gelösten polaren Moleküle mit den Lösungsmittelmolekülen.
2. Da es sich bei den Verbindungen um Rotationsisomere handelt, kann die temperaturabhängige Anregung der Rotationen bzw. Oszillationen der beiden Ringe um die jeweilige Einfachbindung, die zu einer Änderung der Molekülgeometrie führt, unterschiedliche Dipolmomente hervorrufen und somit die Abweichungen bewirken. Dies würde insbesondere den hohen $P_{2\infty}$-Wert bei 35°C erklären.
3. Intermolekulare Assoziationserscheinungen (Wasserstoffbrückenbindungen) können das dielektrische Verhalten der Moleküle bei verschiedenen Temperaturen stark beeinflussen.
4. Eine experimentelle Beschränkung erfährt die Methode in dem sehr kleinen Temperaturintervall von 20°. Bei Messungen gasförmiger Substanzen beträgt die Temperaturspanne mindestens 100°.

3.1.3.3. Fehlerrechnung

Um Angaben über die Genauigkeit der aus den Meßgrößen DK und Brechungsindex berechneten Dipolmomente machen zu können, ist es unerläßlich, eine Fehlerbetrachtung durchzuführen. Sie wird für die nach der Methode von GUGGENHEIM und SMITH bei einer Temperatur gemessenen Dipolmomente vorgenommen.
Bei der Fehlerberechnung wurden nur die statistischen Fehler, die aus der zufälligen Streuung der Meßwerte um die Ausgleichsgerade resultieren, berücksichtigt. Für diese Streuung der Meßwerte wurde die Gaußverteilung (Normalverteilung) zugrunde gelegt.
Die Berechnungen erfolgten nach bekannten Formeln (37,38,39).

Die Standardabweichungen des Einzelwertes bzw. des Mittelwertes werden durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} s_i^2}{n-1}} \qquad \text{Standardabweichung des Einzelwertes}$$

Gleichungen(10)

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} s_i^2}{n(n-1)}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \qquad \text{Standardabweichung des Mittelwertes}$$

Diese Größen werden für die Dielektrizitätskonstante ε und den Brechungsindex n berechnet:

$$s_{i\varepsilon} = \varepsilon_1 + a_\varepsilon w_{2i} - \varepsilon_{12i}$$

$$s_{in}^2 = n_1^2 + a_n w_{2i} - n_{12i}^2$$

Nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz lassen sich die Standardabweichungen der Geradensteigungen in folgender Form angeben:

Standardabweichung des Einzelwertes

$$\sigma_{a_\varepsilon, a_n} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^{7} w_{2i}^2} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{7} s_i^2}{n-1}}$$

$$\sigma_{a_\varepsilon} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^{7} w_{2i}^2}} \cdot \sigma_\varepsilon$$

$$\sigma_{a_n} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^{7} w_{2i}^2}} \cdot \sigma_n^2$$

Standardabweichung des Mittelwertes

$$\sigma_{ma_\varepsilon} = \frac{\sigma_{a_\varepsilon}}{\sqrt{n}}$$

$$\sigma_{ma_n} = \frac{\sigma_{a_n}}{\sqrt{n}}$$

Gleichungen (11)

Die Guggenheim-Smith-Gleichung für das Dipolmoment kann vereinfacht dargestellt werden:

$$\mu = C \cdot (a_\varepsilon - a_n)^{\frac{1}{2}} \qquad (12)$$

Hierbei sind die temperatur- und lösungsmittelabhängigen Faktoren sowie das Molekulargewicht der gelösten Substanz in der Konstanten C zusammengefaßt.

Der Ablesefehler in der Temperatur (±0.03°C) sowie der Fehler in der DK und der Dichte des Lösungsmittels wirken sich nach rechnerischer Überprüfung bei dem Relativfehler erst in der siebten(!) Stelle nach dem Komma aus. Die Berücksichtigung dieser Fehler bringt somit keinen nennenswerten Beitrag zum Gesamtfehler. Der Fehler im Dipolmoment μ wird folglich nur noch durch die Standardabweichungen σ_{ma_ε} und σ_{ma_n} der Steigungen der Ausgleichsgeraden bestimmt.
Relativ- und Absolutfehler des Dipolmomentes lassen sich folgendermaßen angeben:

$$\frac{\sigma_\mu}{\mu} = \frac{1}{2} \cdot \frac{(\sigma_{ma_\varepsilon} + \sigma_{ma_n})}{(a_\varepsilon - a_n)} \qquad \text{Relativfehler}$$

Gleichungen(13)

$$\sigma_\mu = \frac{\mu}{2} \cdot \frac{(\sigma_{ma_\varepsilon} + \sigma_{ma_n})}{(a_\varepsilon - a_n)} \qquad \text{Absolutfehler}$$

Die Fehlerwerte sind für einige Verbindungen in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt:

Verbindung	Cyclohexan		Benzol	
	$\frac{\sigma_\mu}{\mu}$ / %	σ_μ/ D	$\frac{\sigma_\mu}{\mu}$ / %	σ_μ/ D
4-PA-OCH_3	0.5	~0.02	0.4	~0.02
4-PA-$N(CH_3)_2$	0.3	~0.02	0.3	~0.02
6-PA-OCH_3	0.3	~0.01	0.4	~0.01
N,N'-Bis	——	——	0.5	~0.01

Tabelle 6: Relativ- und Absolutfehler des experimentellen Dipolmomentes einiger para-substituierter Pyridinalaniline

Die maximalen Absolutfehler von 0.02 D lassen erkennen, daß das angewandte Verfahren eine hinreichend genaue Bestimmung des Dipolmomentes zuläßt.
Die relativ geringen Fehler können zum Teil dadurch erklärt werden, daß zur Bestimmung des Dipolmomentes nach der Methode von GUGGENHEIM und SMITH lediglich die sehr genau meßbaren Werte der DK und des Brechungsindex' für die Lösungen notwendig sind. Die recht ungenaue Bestimmung der Dichte der Lösungen entfällt.

3.2. Berechnung der Dipolmomente nach der Vektoradditionsmethode

3.2.1. Mathematische Grundlagen

Viele Strukturuntersuchungen beruhen auf einem Vergleich der Werte der Dipolmomente aus dem Experiment mit den berechneten Werten nach der Vektoradditionsmethode.

Bereits THOMSON (25) zeigte 1923, daß das Gesamtdipolmoment eines Moleküls sich additiv aus den Einzelmomenten der Bindungen zusammensetzt:

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^{n} \vec{\mu}_i \qquad (14)$$

$\vec{\mu}_i$ = Bindungsmoment der i-ten Bindung

Da die Bindungsmomente aus experimentellen Werten kleiner Moleküle (C-H aus CH_4, N-H aus NH_3) bestimmt worden sind, stellt die Methode eine semiempirische Berechnungsweise von Dipolmomenten dar. Durch einen relativ geringen mathematischen Aufwand lassen sich sehr genau die

Dipolmomente berechnen; jedoch hängt die Genauigkeit wesentlich von der zuverlässigen und exakten Bestimmung der Bindungs- und Gruppenmomente ab. Da jedes Bindungsmoment seinerseits einen Einfluß auf die Polarisation der übrigen Bindungen im Molekül ausübt und in komplexen aromatischen Systemen die Anwesenheit von Konjugationseffekten und die damit verbundene Elektronenverschiebung verantwortlich für unterschiedliche Bindungsmomente gegenüber dem ungestörten Molekül sein kann, ist man dazu übergegangen, die Partialmomente (Gruppenmomente) einzelner Molekülgruppen vektoriell zu addieren. Die Berechnung des Dipolmomentes eines komplexen Moleküls erfolgt dann in Form der Summe der Vektoren der einzelnen Molekülfragmente.
Die Werte der Partialmomente sind Tabellenwerken (28) zu entnehmen.

Die Berechnung der Dipolmomente erfolgt nach den Gesetzen der vektoriellen Algebra. Für Moleküle mit zwei starren Gruppen (keine Rotationsmöglichkeit der Substituenten) wird die allgemeine Grundgleichung für die Addition zweier Vektoren verwendet:

$$\mu = \sqrt{(\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cdot \cos\varphi)} \qquad (15)$$

Für Moleküle mit mehr als zwei starren Gruppen ist die Projektion der Dipolvektoren auf die Achsen eines kartesischen Koordinatensystems erforderlich. Dieses Koordinatensystem ist durch die drei aufeinander senkrecht stehenden Koordinatenvektoren i, j, k, die Einheitsvektoren darstellen, gekennzeichnet. Die Komponenten des Gesamtvektors in x-, y- und z-Richtung setzen sich additiv aus den jeweiligen Projektionen der einzelnen Gruppenmomente auf die jeweilige Koordinate zusammen:

$$\mu_x = \sum_{i=1}^{n} m_{xi} \quad , \qquad \mu_y = \sum_{i=1}^{n} m_{yi} \quad , \qquad \mu_z = \sum_{i=1}^{n} m_{zi}$$

Das Gesamtmoment ist dann gegeben zu:

$$\mu = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^{n} m_{xi}\right)^2 + \left(\sum_{i=1}^{n} m_{yi}\right)^2 + \left(\sum_{i=1}^{n} m_{zi}\right)^2} \qquad (16)$$

Gleichung(15) und Gleichung(16) sind, da die erstere aus der letzteren folgt, mathematisch identisch.

In Gegenwart einer frei rotierenden polaren Gruppe (z.B. $-O-CH_3$, $-N\langle^{CH_3}_{CH_3}$) muß der Winkel Θ_2 zwischen dem Vektor μ_2 des Gruppenmomentes und seiner Rotationsachse berücksichtigt werden:

$$\mu = \sqrt{(\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\,\mu_1\mu_2 \cos\Theta_2 \cos\omega_{12})} \qquad (17)$$

ω_{12} = Winkel zwischen dem Vektor μ_1 und der Rotationsachse des Vektors μ_2

Bei Molekülen, die in verschiedenen Formen (Konformere, Tautomere) in einem Gleichgewichtszustand existieren, kann mit Hilfe des experimentellen Gesamtdipolmomentes und der berechneten Momente der einzelnen Formen der relative Anteil der Isomeren nach folgender Formel berechnet werden:

$$\mu^2_{exp} = \sum_{i=1}^{n} N_i \mu_i^2 \qquad (18)$$

N_i = relative Konzentration der i-ten Komponente

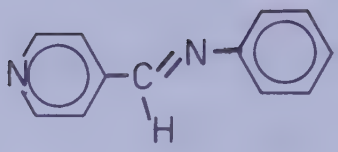
μ_i kann hierbei für jede Form nach den Gleichungen (16) oder (17) berechnet werden.
Für das Vorliegen zweier Konformerer kann für die Berechnung von folgender Formel ausgegangen werden:

$$\mu^2_{exp} = x \cdot \mu^2_{1ber} + (1-x) \cdot \mu^2_{2ber} \qquad (19)$$

x = relativer Anteil der ersten Komponente

3.2.2. Berechnete Dipolmomente der unsubstituierten Pyridinalaniline

Die Grundsubstanz für die hier betrachteten Verbindungen stellt das Benzylidenanilin dar, dessen experimentelles Dipolmoment als Grundlage für weitere vektorielle Berechnungen dient. Der Wert wird, wie bereits in Kapitel 3.1.3.1. angeführt, von einigen Autoren übereinstimmend als μ_{exp} = 1.57 D angegeben (2,22,26,27) und kann somit als gesicherter Wert angesehen werden. Nach PITEA (2) und FEICHTMAYR (27) ist der Vektor des Dipolmomentes des Benzylidenanilin um 70° gegen die x-Achse geneigt, so daß sich die Komponenten zu μ_x=0.54 und μ_y=1.47 ergeben. Der Vektor ist hierbei vom C-Atom zum N-Atom gerichtet.
Aus den Molekülfragmenten Benzylidenanilin und Pyridin ist eine vektorielle Berechnung der Dipolmomente der unsubstituierten Pyridinalaniline sowohl nach Gleichung(15) als auch Gleichung(16) möglich. Es ist bekannt (2,23,28), daß das Dipolmoment des Pyridin entlang der Mittelachse zum ungepaarten Elektronenpaar des Ring-N-Atoms gerichtet ist und somit beim 4-Pyridinalanilin in nachfolgender Graphik mit der x-Achse zusammenfällt.



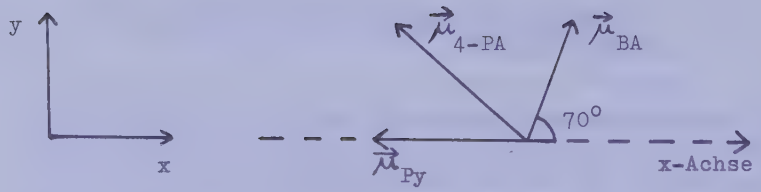


Abbildung 7: Vektoraddition des Dipolmomentes des 4-Pyridinalanilin

Bei der ortho- und meta-Position des Ringstickstoffs ist die unterschiedliche Richtung des Gruppenvektors des Pyridin zu berücksichtigen.
Die berechneten Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 7 aufgeführt.

Verbindung	μ_x/D	μ_y/D	μ_{ber}/D	$\sphericalangle$ mit der x-Achse
4-PA	-1.66	1.47	2.22	138°
3-PA	-0.56	3.37	3.42	99°
5-PA	-0.56	-0.43	0.71	142°
2-PA	1.64	3.37	3.75	64°
6-PA	1.64	-0.43	1.69	14°

Tabelle 7: Berechnete Dipolmomente der unsubstituierten Pyridinalaniline

Zur weiteren Berechnung der Dipolmomente der parasubstituierten Pyridinalaniline ist die Kenntnis der Richtung des Gesamtvektors des betreffenden unsubstituierten Pyridinalanilin notwendig. Diese Richtung wird in Tabelle 7 in Form des Winkels des Gesamtmomentes gegenüber der positiven Richtung der x-Achse angegeben und ist durch einfache trigonometrische Beziehungen bestimmbar.

3.2.3. Berechnete Dipolmomente der substituierten Pyridinalaniline

Eine Zusammenstellung der nach der Methode der Vektoraddition berechneten Dipolmomente der substituierten Pyridinalaniline findet sich in Tabelle 8.
Bei den Verbindungen mit den Substituenten $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$ und beim N,N'-Bis wird bei der Berechnung der Winkel Θ_2, den der Vektor des Gruppenmomentes mit seiner Rotationsachse einschließt, berücksichtigt. Sowohl die Gruppenmomente als auch die Winkel Θ_2 sind der Literatur (28) entnommen.

Ein Vergleich der berechneten mit den in Tabelle 5 aufgeführten experimentellen Dipolmomenten liefert folgende Ergebnisse:
Beim 4-PA-$N(CH_3)_2$ fällt auf, daß die experimentellen Werte weit über den berechneten liegen. Eine ausführliche Erklärung dieses Phänomens wird in dem Kapitel "Berechnung der Mesomerie- bzw. Interaktionsmomente" (Kap. 3.2.5.) gegeben.
Für die +y-Komponente des Substituentenvektors liegt der experimentelle Wert des 4-PA-OCH_3 in Cyclohexan zwischen den nach Gleichung (16) und (17) berechneten. Wie im nachfolgenden Kapitel gezeigt wird, ist dadurch

Verbindung	μ / D Gleichung(15) bzw(16)	μ / D Gleichung(17)
4-PA-$N(CH_3)_2$	3.78	3.46 (Θ_2=30°)
4-PA-OCH_3	3.38	2.80 (Θ_2=72°)
3-PA-OCH_3	4.69	3.71
5-PA-OCH_3	1.24	1.61 (Θ_2=72°)
2-PA-OCH_3	4.75	3.79
6-PA-OCH_3	1.47	1.79
4-PA-CH_3	2.51	
4-PA-F	1.48	
4-PA-Cl	1.47	———
4-PA-Br	1.47	
4-PA-J	1.49	
N,N'-Bis (trans)	0.00	2.08 (Θ_2=42°)
N,N'-Bis (cis)	2.94	

Tabelle 8: Berechnete Dipolmomente der substituierten Pyridinalaniline

eine Abschätzung des Verdrillungswinkels des Anilinringes möglich. Da bei dem Molekül die Erscheinung der Rotationsisomerie zu berücksichtigen ist, läßt sich eine durch Drehung um 180° resultierende -y-Komponente des Substituentenvektors konstruieren. Durch Vergleich

mit dem experimentellen Dipolmoment kann die Bestimmung der tatsächlichen Lage des Vektors vorgenommen werden. Da der berechnete Wert mit dem Substituentenvektor in -y-Richtung um über 1.2 D niedriger liegt als der experimentelle Wert, erscheint diese Lage des Vektors für die Berechnung irrelevant, so daß die +y-Richtung den tatsächlich vorliegenden Verhältnissen entspricht.

Bei meta-ständigem Stickstoff im Ring sind die konformeren Verbindungen mit dem N-Atom in 3- und 5-Stellung zu betrachten. Ähnliches gilt für die 2- und 6-Position des ortho-Derivates. Durch Vergleich der für jedes Konformere berechneten Dipolmomente mit dem experimentellen Wert läßt sich das Vorliegen der einen oder anderen Struktur oder das Vorhandensein eines Isomerengemisches mit einer bestimmten Gleichgewichtslage nachweisen. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung (19). Das Vorliegen eines Isomerengemisches wird bei den beiden Substanzen durch folgendes Mengenverhältnis der beteiligten Strukturen gekennzeichnet; die Werte beziehen sich jeweils auf die nach Gleichung (16) oder (17) berechneten Dipolmomente:

Substanz	in Cyclohexan		in Benzol	
	Glchg.(16)	Glchg.(17)	Glchg.(16)	Glchg.(17)
3-PA-OCH_3	25 %	36 %	32 %	50 %
5-PA-OCH_3	75 %	64 %	68 %	50 %
2-PA-OCH_3	2 %	0 %	11 %	10 %
6-PA-OCH_3	98 %	100 %	89 %	90 %

Tabelle 9: Isomerengemische

Die berechneten Werte gelten für die Grenzfälle einer planaren (Anwendung von Gleichung 16) und einer um 90^{o} verdrillten (Anwendung von Gleichung 17) Struktur. In beiden Lösungsmitteln wird bei dem meta-Produkt hauptsächlich das 5-Isomere gebildet. Ein ähnliches Isomerenverhältnis erhalten auch PITEA et al. (2) für das entsprechende unsubstituierte 3(5)-Pyridinalanilin. Beim ortho-Derivat läßt sich eine eindeutige Bevorzugung des 6-Isomeren, das nahezu ausschließlich vorliegt, feststellen. Dieser Sachverhalt wird durch sterische und elektrostatische Gründe bedingt. Für das 2-Konformere wirkt sich die sterische Beeinflussung der H-Atome in 6-Position und in der Azomethinbrücke sowie die gegenseitige Abstoßung der N-Atome ungünstig aus, so daß das 6-Konformere unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen vorrangig gebildet wird. Nach der Literatur (2) gilt ähnliches für die unsubstituierte Verbindung. Abbildung 8 veranschaulicht die molekularen Verhältnisse.

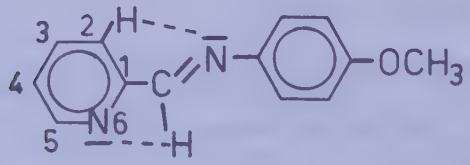


Abbildung 8: Struktur des 6-PA-OCH_3

Die berechneten Werte der halogensubstituierten Pyridinalaniline und des 4-PA-CH_3 liegen (bis auf 4-PA-F) niedriger als die experimentellen Werte. Aufgrund der geringen Absolutwerte der Dipolmomente im Vergleich zum

unsubstituierten 4-Pyridinalanilin ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den UV-Spektren eine ähnliche Konformation wie beim 4-Pyridinalanilin zu erwarten, d.h., eine erhebliche Verdrillung des Anilinringes. Eine genaue Bestimmung der Konformation der Moleküle ist jedoch aus diesen Daten nicht möglich.

Interessante Eigenschaften zeigt das trans-ständige N,N'-Bis, dessen experimenteller Wert des Dipolmomentes (μ_{exp} = 1.98 D) sich stark von dem für eine planare Struktur berechneten (μ_{ber} = 0.00 D) unterscheidet. In der Literatur (29) wird in Benzol bei 25 ± 1°C ein Dipolmoment von μ_{exp} = 1.44 D gefunden.
Bei diesem symmetrischen Molekül stehen zwei gleiche Vektoren im Winkel von 180° aufeinander, so daß ein Dipolmoment von 0 D resultieren müßte. Das relativ hohe experimentelle Dipolmoment von 1.98 D deutet jedoch schon auf ein nicht eben gebautes Molekül hin. Die berechneten Werte für das N,N'-Bis beziehen sich einmal auf die trans-Form (μ = 0.00 D), eine bei Konstanthaltung des Winkels eines Anilinringes um 90° verdrillte Form (μ = 2.08 D) und die cis-Form (μ = 2.94 D).
Die Berechnungen sind unter der Annahme der Konstanthaltung eines Winkels am Anilinkern und Betrachtung der restlichen Pyridinazomethin-gruppierung als Substituent (analog den anderen Verbindungen) mit der Möglichkeit der freien Rotation vorgenommen worden. Bei Betrachtung der tatsächlichen Verhältnisse sind jedoch beide Pyridinazomethingruppen zur Rotation um dieselbe Rotationsachse befähigt.
Aufgrund dieser komplizierteren Verdrillung ist es schwierig, etwas über die wirkliche Struktur des Moleküls auszusagen.

3.2.4. Abschätzung des Verdrillungswinkels des Anilinringes

Die Berechnung der Dipolmomente in Abhängigkeit des Verdrillungswinkels φ des Anilinringes wird nach einem Verfahren von MINKIN (30) durchgeführt, der bereits für hydroxi-substituierte Azomethine ähnlicher Struktur die Dipolmomente in Abhängigkeit des Rotationswinkels φ mit Hilfe der Addition der Komponenten der Gruppenvektoren in x-, y- und z-Richtung bestimmt hat. Durch Vergleich der für die einzelnen Winkel von $\varphi = 0 - 90^{\circ}$ erhaltenen Werte der Dipolmomente mit dem experimentell bestimmten Wert läßt sich der Verdrillungswinkel φ abschätzen. Diese Ergebnisse liefern weitere quantitative Informationen über die tatsächlich vorhandene Geometrie des betreffenden Moleküls in dem betrachteten Lösungsmittel.

Die Abschätzung des Verdrillungswinkels φ ist nach der Methode der Vektoraddition nur für solche Moleküle möglich, deren Substituentenvektor einen Winkel mit der Rotationsachse (hier x-Achse) einschließt. Die Berechnung erfolgt also für die Verbindungen 4-PA-OCH_3, 4-PA-$N(CH_3)_2$, 6-PA-OCH_3 und unter bestimmten Voraussetzungen N,N'-Bis.

Bei der methyl- und den halogensubstituierten Verbindungen ist für den Gruppenvektor lediglich eine m_x-Komponente vorhanden, so daß das Gesamtdipolmoment nach dieser Berechnungsweise unabhängig von dem Verdrillungswinkel des Anilinringes ist. Es ergibt sich durch die Rotation des Anilinkerns keine unterschiedliche Komponente in y- und z-Richtung ($\sin\Theta = 0$), so daß eine Bestimmung von φ unmöglich ist.

Da die Verbindungen 3- und 5-PA-OCH_3 in einem Isomerengemisch vorliegen, läßt sich mit Hilfe des experimentellen Wertes von μ auch kein Verdrillungswinkel für eine der

beiden Strukturen bestimmen.

Bei 2-PA-OCH_3 und 6-PA-OCH_3 ermöglicht jedoch das alleinige Vorliegen des 6-Isomeren eine Abschätzung des Rotationswinkels.

Die Werte der Dipolmomente sind in der nachfolgenden Tabelle 10 dargestellt.

Verbindung	μ_{exp}/D	μ_{ber}/D bei φ =					
		0°	30°	45°	60°	90°	180°
4-PA-OCH_3	3.30(C) 3.43(B)	3.38	3.31	3.22	3.11	2.80	2.07
4-PA-$N(CH_3)_2$	4.91(C) 5.37(B)	3.78	3.74	3.69	3.62	3.46	3.10
6-PA-OCH_3	1.59(C) 2.09(B)	1.47	1.52	1.57	1.64	1.79	2.06
N,N'-Bis	1.98(B)	0.00 (trans)	0.76	1.13	1.47	2.08	2.94 (cis)

Tabelle 10: Dipolmomente in Abhängigkeit des Verdrillungswinkels φ

(C): in Cyclohexan

(B): in Benzol

Die Addition der Komponenten der Gruppenvektoren für verschiedene Verdrillungswinkel wird am Beispiel des 4-PA-OCH_3 veranschaulicht:

Gruppenvektor	Komponenten		
4-PA	m_x=-1.66	m_y=+1.47	m_z=0
CH_3O-Phenyl	m_x=-1.28·cos72°	m_y=+1.28·sin72°·cos φ	m_z=±1.28·sin72°sinφ

Die Berechnung des Dipolmomentes erfolgt mit Hilfe der Gleichung (16).
Durch den Vergleich mit den experimentellen Dipolmomenten lassen sich folgende Verdrillungswinkel abschätzen:

Verbindung	Verdrillungswinkel φ	
	Cyclohexan	Benzol
4-PA-OCH_3	$\sim 32^\circ$	planar
4-PA-$N(CH_3)_2$	planar	planar
6-PA-OCH_3	$\sim 49^\circ$	planar
N,N'-Bis	—	$\sim 85^\circ$

Tabelle 11: Verdrillungswinkel φ einiger substituierter Pyridinalaniline

Die Abschätzung zeigt, daß die Moleküle in Benzol in einer planaren Konformation vorliegen (N,N'-Bis bildet eine Ausnahme).
In der Literatur (3) wird in Lösung (Lösungsmittel: $CDCl_3$) NMR-spektroskopisch für das unsubstituierte Pyridinalanilin ein Verdrillungswinkel von 33° bestimmt, während sich mit Hilfe von Dipolmomentberechnungen unter Vernachlässigung des Einflusses des Ring-N-Atoms ein dem Benzylidenanilin analoger Winkel von 55° (2) ergibt. Die ähnlichen UV-Spektren des Benzylidenanilin und 4-Pyridinalanilin deuten auf eine starke Verdrillung ($\varphi \sim 55^\circ$) hin.
Im Festzustand dagegen wird für das 4-Pyridinalanilin nach röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen (31) eine nahezu planare Geometrie ($\varphi_{\text{Anilinr.}} = 19.2^\circ$, $\varphi_{\text{Pyridinr.}} = 9.8^\circ$) gefunden. Dies deutet auf eine prinzipiell unterschiedliche Geometrie des Moleküls

im Festzustand und in Lösung hin.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Winkelangaben nur Näherungswerte sind und von der Genauigkeit der aus den Tabellenwerken entnommenen Werte der Gruppenvektoren entscheidend abhängen. Bei der Verwendung anderer Tabellenwerke (32), in denen die Gruppenvektoren geringfügig abweichende Werte besitzen, sind bei der Berechnung Schwankungen im Verdrillungswinkel von 10 - 20° festgestellt worden. Die hier benutzten Tabellenwerte (28) sind aus Messungen in Benzol bei 25°C entstanden, so daß prinzipiell nur die experimentellen Dipolmomente in Benzol vergleichbar sind. Trotz dieser Einschränkungen läßt sich dennoch qualitativ der durch den para-ständigen Substituenten bewirkte Planarisierungseffekt verifizieren.

Bei der Bestimmung des Torsionswinkels φ des N,N'-Bis ist wie bereits erwähnt die Verdrillung einer Molekülhälfte zugrunde gelegt. Da jedoch beide Pyridinazomethingruppen zur Rotation um die C_{ar}-N-Einfachbindung fähig sind, erscheinen alle möglichen Winkelkombinationen denkbar, die ein Dipolmoment von $\mu = 1.98$ D ergeben würden. Durch das hohe experimentelle Dipolmoment ist lediglich bewiesen, daß dieses symmetrisch gebaute Molekül nicht planar vorliegt.

Bei 4-PA-OCH_3 und 4-PA-$N(CH_3)_2$ spielen die mesomeren Effekte der beiden Substituenten eine entscheidende Rolle. Besonders bei dem als starker Elektronendonator wirkenden $(CH_3)_2$N-Substituenten läßt das hohe experimentelle Dipolmoment in beiden Lösungsmitteln gegenüber den berechneten Werten auf einen hohen Anteil des Mesomeriemomentes am Gesamtdipolmoment schließen. Der hohe Konjugationsanteil kann als ausgedehnte Elektronenverschiebung in Richtung des Ring-N-Atoms verstanden werden. Dieser Effekt ist beim CH_3O-Substituenten

schwächer ausgeprägt.
Die auffallend hohen Werte der experimentellen Dipolmomente des 4-PA-$N(CH_3)_2$ im Gegensatz zu den berechneten Werten sollen im folgenden Kapitel näher untersucht werden.

3.2.5. Berechnung der Mesomerie- bzw. Interaktionsmomente

In diesem Kapitel wird eine semiempirische Verfahrensweise beschrieben, mit Hilfe derer man die Abweichungen der experimentellen von den berechneten Dipolmomenten beim 4-PA-$N(CH_3)_2$ im Gegensatz zu den Übereinstimmungen bei anderen Werten erklären kann.

Da es sich bei den betrachteten Molekülen um konjugierte π-Elektronensysteme mit polaren Substituenten handelt, bildet die Berechnung der schon von MARSDEN und SUTTON (33) beschriebenen und von EXNER (34) und MINKIN (28) neu formulierten "Mesomerie(μ_M)- und Interaktionsmomente(μ_{int})" den Ansatzpunkt der Erklärung. Es handelt sich bei diesen Berechnungen um empirische Korrekturen, um die Abweichungen der experimentellen von den berechneten Dipolmomenten zu deuten.
Da eine eindeutige Trennung der physikalischen Bedeutung der Konjugationseffekte, die diesen Teilmomenten zugrunde liegen, nicht möglich ist, sucht man auch in der Literatur vergeblich nach eindeutigen Definitionen. Eine zumindest hypothetisch formulierte Unterscheidung ist jedoch zu finden. Nach BAKER (35) beruht der mesomere Effekt auf einer Überlappung des freien Elektronenpaares des Donatoratoms mit dem π-Elektronensystem des aromatischen Systems. Die Folge ist eine Delokalisation der Elektronen. Der mesomere Effekt, dessen Größe von der Natur des Donator-Substituenten und von der Länge des

konjugierten Systems abhängt, bewirkt somit eine Polarisation des Moleküls im Grundzustand, was sich physikalisch auf die Größe des Dipolmomentes auswirkt. Dem mesomeren Effekt ist der induktive Effekt überlagert, der als Wechselwirkung der σ-Elektronen des Substituenten mit dem gesamten aromatischen System verstanden wird (34).

Bei der Berechnung der nach den von MINKIN et al. (28) angegebenen Formeln zeigt sich, daß $\mu_{int} \equiv \mu_M$. Nach MARSDEN(33) und EXNER(34) ist μ_{int} als Maß für die Größe des mesomeren Effektes zu betrachten. Da jedoch keine Trennung des mesomeren und induktiven Effektes vorgenommen werden kann, bildet μ_{int} streng genommen die Summe aus Mesomerie- und Induktionsmoment.
Bei den hier betrachteten relativ langen Molekülen mit erheblichem Konjugationsanteil überwiegt jedoch bei weitem der Mesomerieeffekt, so daß man das Interaktionsmoment μ_{int} in erster Näherung mit dem Mesomeriemoment μ_M gleichsetzen kann. Der Beitrag des Induktionsmomentes ist so gering, daß er vernachlässigt werden kann.
Von Wichtigkeit ist insbesondere die Abhängigkeit der Größe des Interaktionsmomentes von der Natur des Substituenten, was Rückschlüsse auf die Konjugationsfähigkeit des Donators zuläßt. Bei den hier betrachteten Donatorgruppen wäre folgende Abstufung nach der Stärke der Donatorqualität anzugeben: $N(CH_3)_2 > OCH_3 > CH_3 > J > Br > Cl > F$ (33).
Ein hohes positives μ_{int} ist zudem ein Hinweis auf die Notwendigkeit der Berücksichtigung einer polaren Grenzstruktur am Grundzustand.

Das Interaktionsmoment liefert somit wertvolle Informationen über die Natur und Größe der elektronischen Konjugationseffekte im Molekül.
Bei Verbindungen vom Typ der hier betrachteten Azomethine

lassen sich aus dem Wert des Interaktionsmomentes Rückschlüsse auf die Geometrie des Moleküls ziehen. Das Interaktionsmoment ist folgendermaßen definiert (28,33):

$$\overrightarrow{\mu_{int}} = \overrightarrow{\mu_{exp}} - \overrightarrow{\mu_{ber}} \qquad (20)$$

$\overrightarrow{\mu_{ber}}$ ist das nach der Vektoraddition aus μ_D und μ_A berechnete Dipolmoment, das die Interaktion nicht berücksichtigt.
Unter Berücksichtigung der Partialmomente μ_A und μ_D des Acceptor- bzw. Donatorsystems und deren Winkel Θ_A und Θ_D mit der gemeinsamen Rotationsachse (hier x-Achse) ist folgende quadratische Gleichung zu lösen:

$$\mu_{int}^2 + 2 \cdot \mu_{int} (\mu_D \cos \Theta_D + \mu_A \cos \Theta_A) + \mu_{ber}^2 - \mu_{exp}^2 = 0 \qquad (21)$$

μ_D, μ_A : Partialmomente des Donator- bzw. Acceptorsubstituenten
Θ_D, Θ_A : Winkel der Partialmomentvektoren mit der gemeinsamen Rotationsachse

Da der $N(CH_3)_2$-Substituent weitaus stärkere Donatoreigenschaften besitzt als der OCH_3-Substituent, sollte erwartungsgemäß das Interaktionsmoment des 4-PA-$N(CH_3)_2$ höher liegen als das des 4-PA-OCH_3. Dies würde eine größere Elektronenverschiebung vom Donator- zum Acceptorsubstituenten beim 4-PA-$N(CH_3)_2$ im Gegensatz zum 4-PA-OCH_3 beweisen.
Da bei der Berechnung der Dipolmomente in Abhängigkeit des Verdrillungswinkels φ nur die mesomere Grenzstruktur berücksichtigt wird, würde eine hohe anteilmäßige Beteiligung der polaren Grenzstruktur des 4-PA-$N(CH_3)_2$ im Gegensatz zum 4-PA-OCH_3 unmittelbar die hohen experimentellen Dipolmomente gegenüber den

berechneten Werten erklären.
Im folgenden sollen diese Hypothesen bewiesen werden.

Die Tabelle 12 zeigt eine Zusammenstellung der Interaktionsmomente sowie der experimentellen und nach der Vektoraddition berechneten Dipolmomente.

Verbindung	μ_{exp}/D	μ_{ber}/D	μ_{int}/D
4-PA-N(CH_3)$_2$	4.91(C) 5.37(B)	3.46	1.59(C) 2.07(B)(!)
4-PA-OCH_3	3.30(C) 3.43(B)	2.80	0.64(C) 0.80(B)
6-PA-OCH_3	1.59(C) 2.09(B)	1.79	-0.17(C) 0.27(B)
4-PA-CH_3	2.95(C) 3.13(B)	2.51	0.52(C) 0.73(B)
4-PA-F	1.45(C) 2.00(B)	1.48	-0.01(C) 0.28(B)
4-PA-Cl	1.79(C) 2.00(B)	1.47	0.16(C) 0.27(B)
4-PA-Br	1.86(C) 1.99(B)	1.47	0.20(C) 0.27(B)
4-PA-J	1.56(C) 1.94(B)	1.49	0.03(C) 0.24(B)
N,N'-Bis	1.98(B)	2.08	-0.06(B)

Tabelle 12: Berechnete Interaktionsmomente einiger substituierter Pyridinalaniline

(C) in Cyclohexan
(B) in Benzol

Ein positives Vorzeichen des Interaktionsmomentes gibt dessen Richtung vom Substituenten zum Pyridinkern an. Bei einem negativen Vorzeichen ist umgekehrt das Moment zum Substituenten gerichtet.
Da die den Berechnungen zugrunde liegenden Werte der Gruppenmomente aus Messungen in Benzol stammen, sind folglich streng genommen nur die Werte μ_{int} in Benzol vergleichbar.

Das hohe Interaktionsmoment des 4-PA-$N(CH_3)_2$ im Gegensatz zu denen der anderen Verbindungen deutet bereits auf eine starke Elektronenverschiebung hin, so daß hier die polare chinoide Grenzstruktur in der Beteiligung am Grundzustand berücksichtigt werden muß.
Die Berechnung des Anteils dieser Struktur am Grundzustand wird in folgender Weise nach MOLL und LIPPERT (36) durchgeführt:

Das Dipolmoment ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\vec{\mu} = \int \Psi \mu \Psi^* d\tau \qquad (22)$$

Mit der Linearkombination

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$$

und

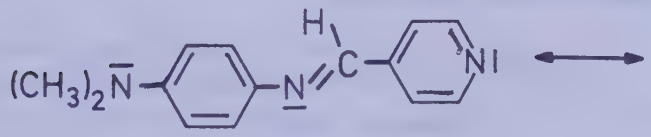
$$\sum_i c_i^2 = 1$$

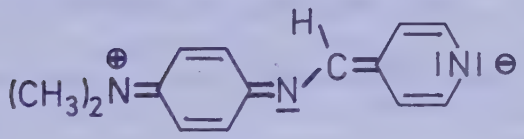
$$\vec{\mu}_{ij} = \int \Psi_i \mu \Psi_j^* d\tau = \begin{cases} \vec{\mu}_i, & \text{falls } i=j \\ 0, & \text{falls } i \neq j \end{cases}$$

folgt:

$$\vec{\mu} = \sum_i c_i^2 \vec{\mu}_i$$

Die Summe erstreckt sich über beide möglichen Resonanzstrukturen (im folgenden a) und b)) mit den Eigenfunktionen Ψ_i, deren Koeffizienten der Linearkombination c_i und den Dipolmomenten $\vec{\mu}_i$.

a) 

b) 

Es gilt:

$$\vec{\mu} = c_a^2 \vec{\mu}_a + c_b^2 \vec{\mu}_b$$

und näherungsweise:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_D + \vec{\mu}_A + c_b^2 \vec{\mu}_b \qquad (23)$$

$\vec{\mu}_D$ und $\vec{\mu}_A$ sind die Teilmomente des Donator- bzw. Acceptorsystems, $\vec{\mu}$ das experimentelle Dipolmoment.

Durch Umformen und unter Berücksichtigung der Richtungen der Momentvektoren ergibt sich:

$$c_b^2 \vec{\mu}_b = \vec{\mu} - \vec{\mu}_D - \vec{\mu}_A = \Delta\vec{\mu} \qquad (24)$$

$\vec{\mu}_b$ weist vom Donator-Atom des Substituenten zum Acceptor-Atom im Pyridinring.

$$\mu_b \approx e_o \cdot l_b \qquad (25)$$

e_o = Elementarladung

l_b = Abstand zwischen der positiven und negativen Ladung der Struktur b)

$$c_b^2 \approx \frac{\Delta\mu}{e_o \cdot l_b} = \frac{\Delta\mu}{\mu_b} \qquad (26)$$

Mit Hilfe der nach Gleichung(24) und (25) berechneten Werte von $\Delta\mu$ und μ_b läßt sich der Beitrag c_b^2 der polaren Resonanzstruktur b) zum Gesamtdipolmoment nach Gleichung(26) näherungsweise bestimmen.

Für die 4-Pyridinalaniline mit den Substituenten $-N(CH_3)_2$ und $-OCH_3$ sind in Tabelle 13 die Werte zusammengestellt. Es sind die experimentellen Momente in Benzol zugrunde gelegt.

Verbindung	l_b/Å	μ_{exp}/D	μ_b/D	$\Delta\mu$/D	c_b^2/%
4-PA-$N(CH_3)_2$	10.3	5.37	~49	2.07	~4.2
4-PA-OCH_3	10.2	3.43	~49	0.80	~1.6

Tabelle 13: Anteil der polaren Grenzstruktur am Gesamtdipolmoment

Von MOLL und LIPPERT (36) sind bei analog substituierten Nitrostilbenen ähnliche Ergebnisse erzielt worden:

4-Dimethylamino-4'-nitrostilben:
$\mu_{exp} = 7.61\,D$, $\mu_b \sim 62\,D$, $\Delta\mu = 2.0\,D$, $c_b^2 \sim 3.4\,\%$

4-Methoxi-4'-nitrostilben:
$\mu_{exp} = 5.61\,D$, $\mu_b \sim 62\,D$, $\Delta\mu = 1.2\,D$, $c_b^2 \sim 2.0\,\%$

Der relativ hohe Anteil c_b^2 der polaren Grenzstruktur am Gesamtdipolmoment beim 4-PA-$N(CH_3)_2$ im Gegensatz zum 4-PA-OCH_3 macht den hohen Wert des experimentellen Dipolmomentes verständlich.
Der Substituent bewirkt bei planarer Struktur des Moleküls eine äußerst starke Elektronenverschiebung, so daß das experimentelle Dipolmoment weit oberhalb der für verschiedene Verdrillungswinkel berechneten liegt. Bei 4-PA-OCH_3 besitzt die polare Resonanzstruktur einen wesentlich geringeren Anteil und der experimentelle Wert des Dipolmomentes in Benzol liegt sehr viel näher an dem für eine planare Konformation berechneten.

4. UV-SPEKTROSKOPISCHE MESSUNGEN

4.1. Die Lösungsmittelabhängigkeit der UV-Absorptionsspektren

4.1.1. Experimenteller Teil

Für die in dieser Arbeit hergestellten Substanzen wurden die UV-Spektren in n-Heptan (Uvasol) und Methanol (Uvasol) der Fa. Merck unter anderem bei Raumtemperatur aufgenommen.

Einige der substituierten Pyridinalaniline sind bereits in einer vorhergehenden Arbeit(6) dargestellt und in den gleichen Lösungsmitteln vermessen worden.
Die hier neu untersuchten Verbindungen sind:
4-PA-$N(CH_3)_2$, N,N'-Bis, 2-PA-OCH_3, 3-PA-OCH_3, 2-PA-OH und 3-PA-OH.
Die Substanzen N,N'-Bis, 2-PA-OH und 3-PA-OH konnten wegen ihrer Unlöslichkeit in n-Heptan nicht vermessen werden. Allerdings lieferten die UV-Spektren des 2-PA-OH und 3-PA-OH in $\frac{1}{10}$n NaOH wichtige Informationen über die Struktur des entsprechenden Anions.

Weiterhin wurden die Spektren aller Verbindungen in konzentrierter Schwefelsäure p.a. der Fa. Roth aufgenommen. Die sauren Lösungen waren zum Teil tief gelb bis orange gefärbt.

Etwa 10^{-4}molare Lösungen der Substanzen wurden in QS-Küvetten der Schichtdicken 1 cm und 0.5 cm mit dem Spektralphotometer PMQ 3 der Fa. Zeiss im Bereich von 20000 - 50000 cm^{-1} vermessen.

Die in den verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommenen Spektren sind in den Abbildungen 9 - 18 dargestellt.

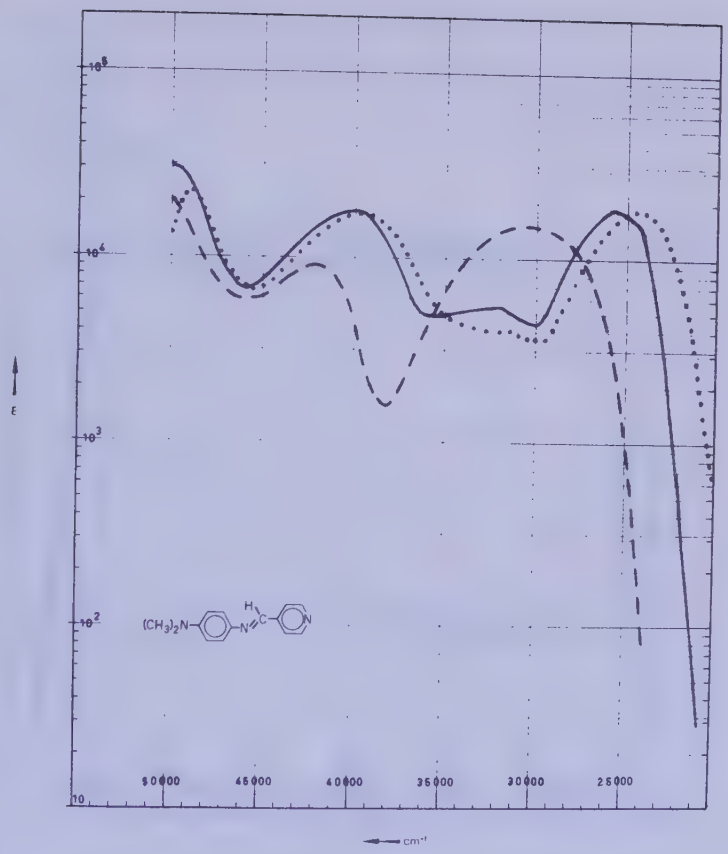


Abbildung 9: UV-Spektrum des 4-PA-$N(CH_3)_2$

——— in n-Heptan
•••• in Methanol
---- in konz. Schwefelsäure

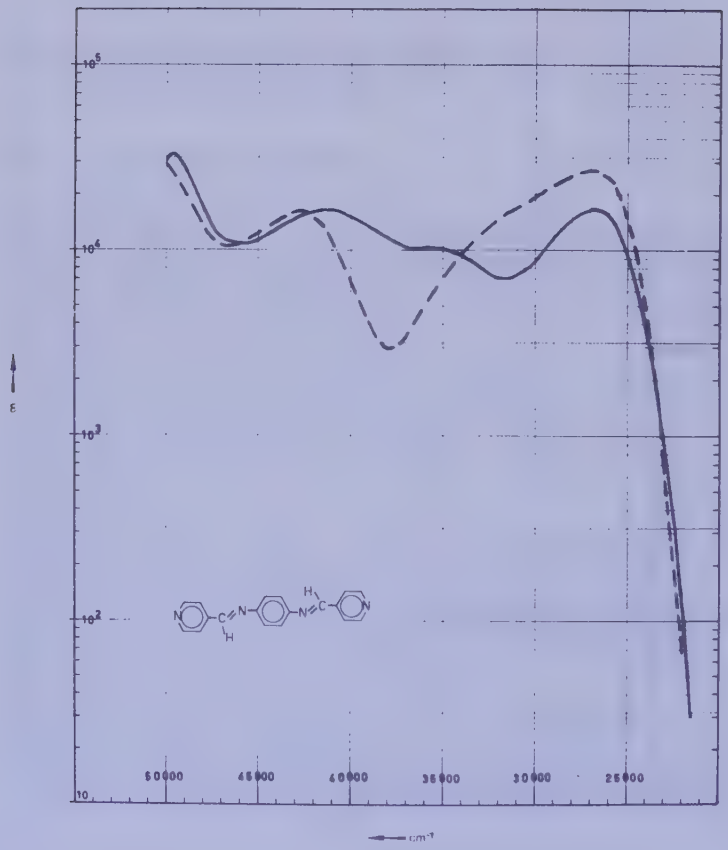


Abbildung 10: UV-Spektrum des N,N'-Bis

—— in Methanol

---- in konz. Schwefelsäure

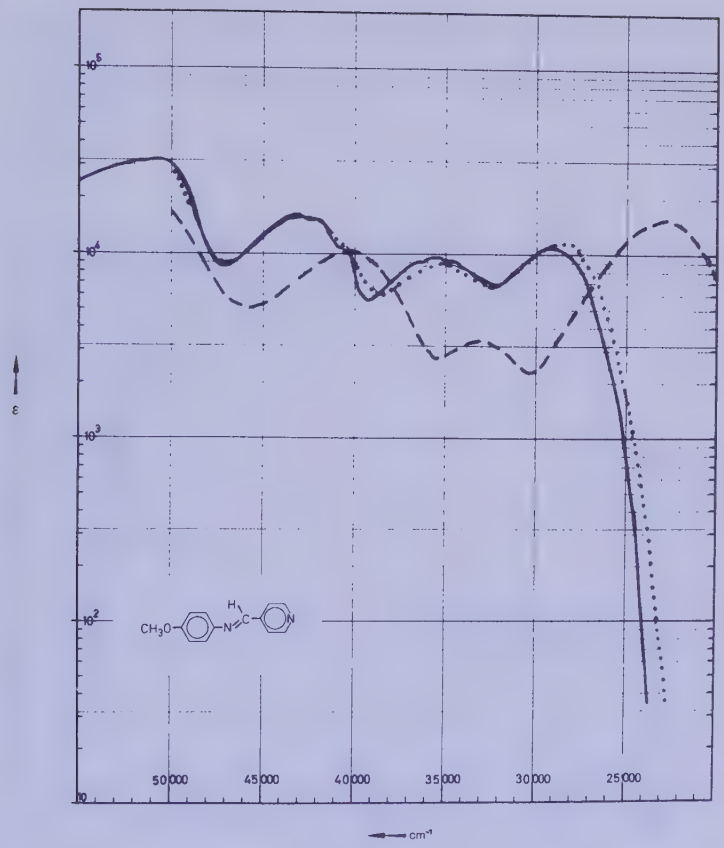


Abbildung 11: UV-Spektrum des 4-PA-OCH_3

——— in n-Heptan (6)
•••• in Methanol (6)
---- in konz. Schwefelsäure

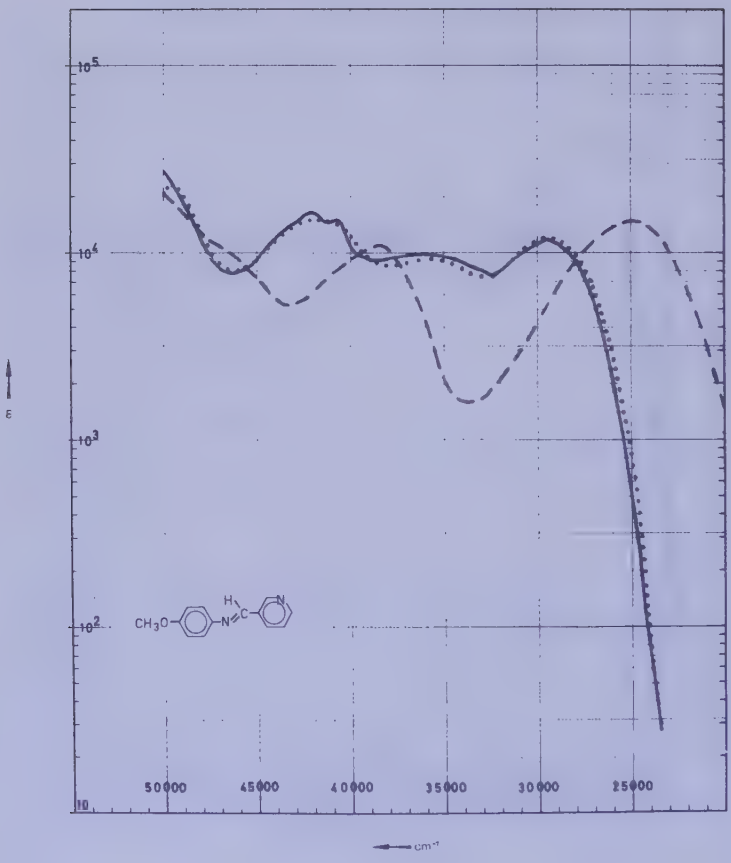


Abbildung 12: UV-Spektrum des 3-PA-OCH_3

—— in n-Heptan
•••• in Methanol
---- in konz. Schwefelsäure

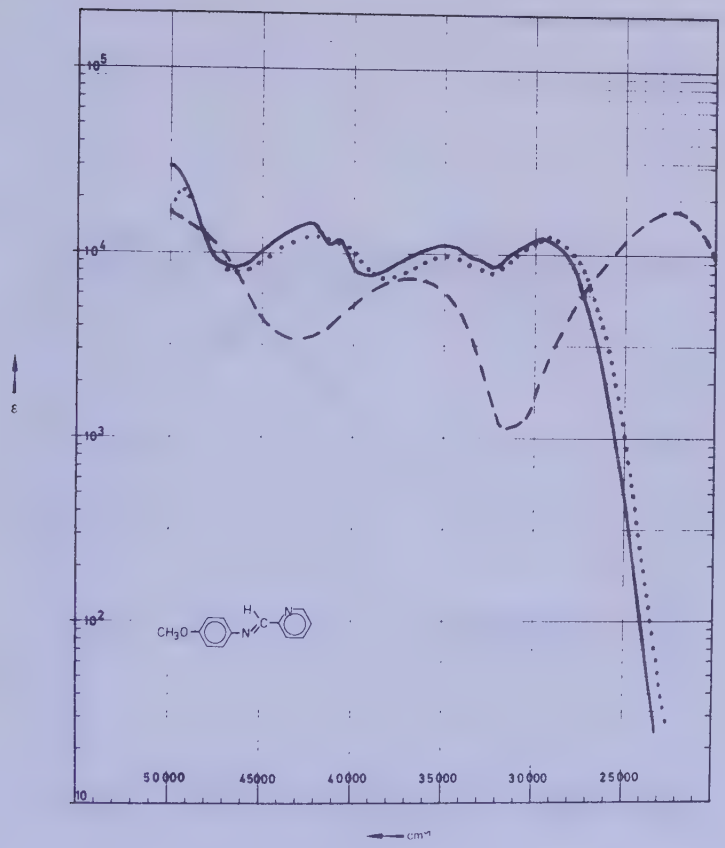


Abbildung 13: UV-Spektrum des 2-PA-OCH_3

——— in n-Heptan

•••• in Methanol

---- in konz. Schwefelsäure

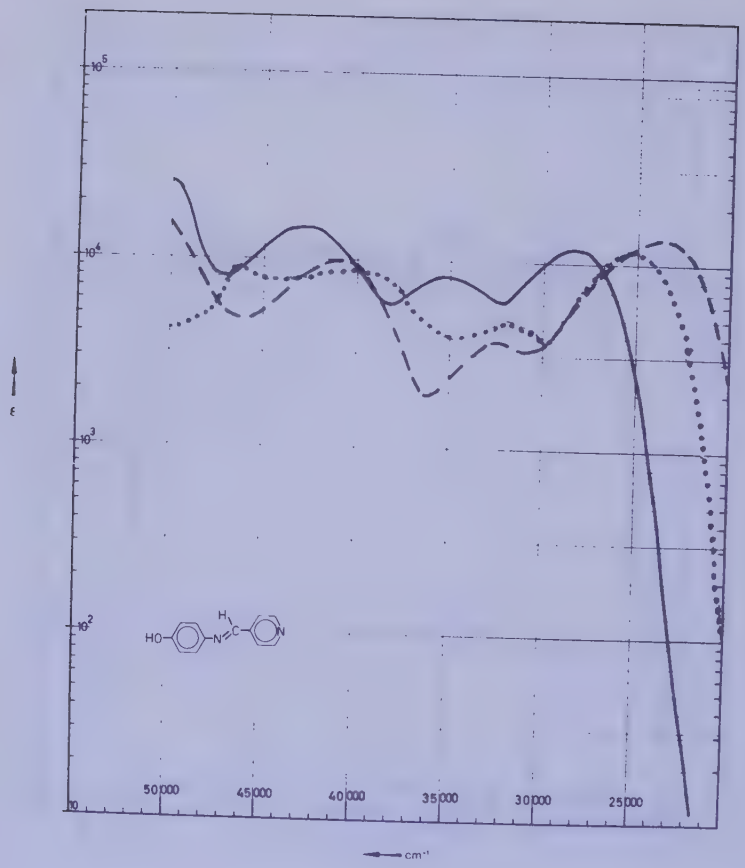


Abbildung 14: UV-Spektrum des 4-PA-OH

——— in Methanol (6)
···· in $\frac{1}{10}$n NaOH (6)
---- in konz. Schwefelsäure

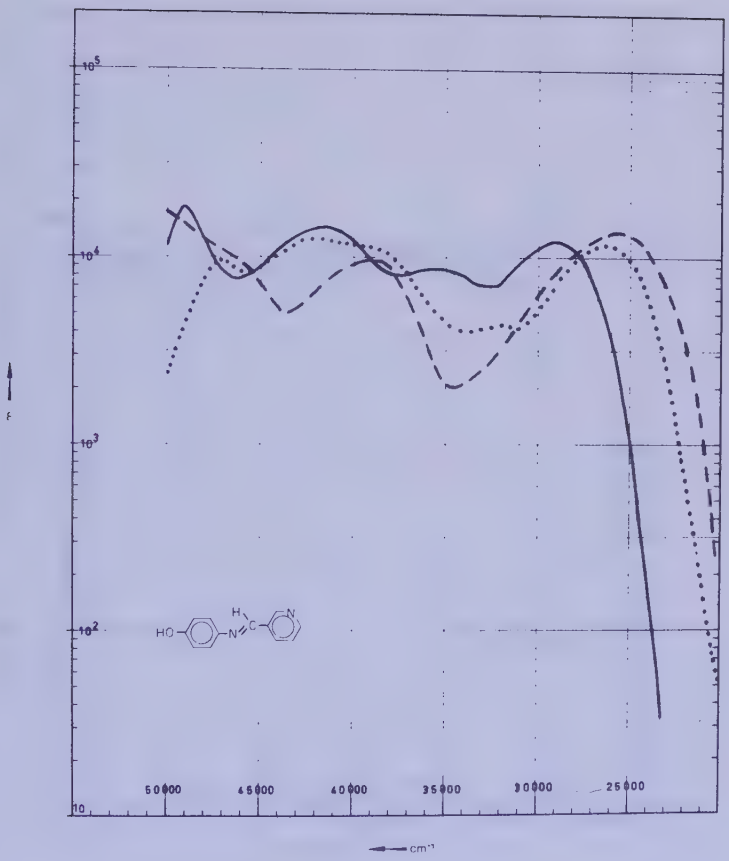


Abbildung 15: UV-Spektrum des 3-PA-OH

—— in Methanol
···· in $\frac{1}{10}$n NaOH
---- in konz. Schwefelsäure

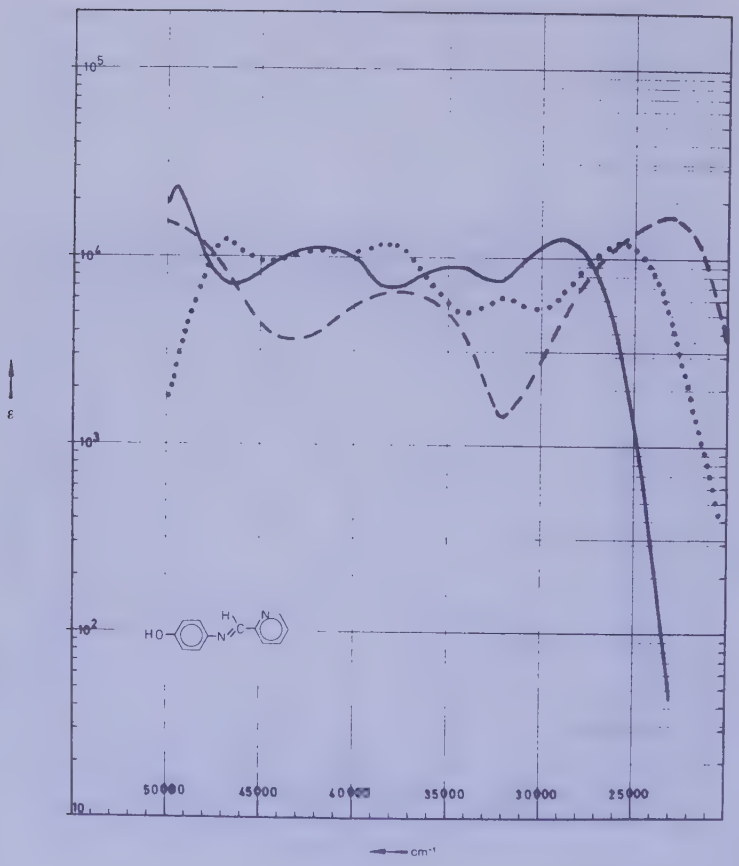


Abbildung 16: UV-Spektrum des 2-PA-OH

——— in Methanol
···· in $\frac{1}{10}$n NaOH
---- in konz. Schwefelsäure

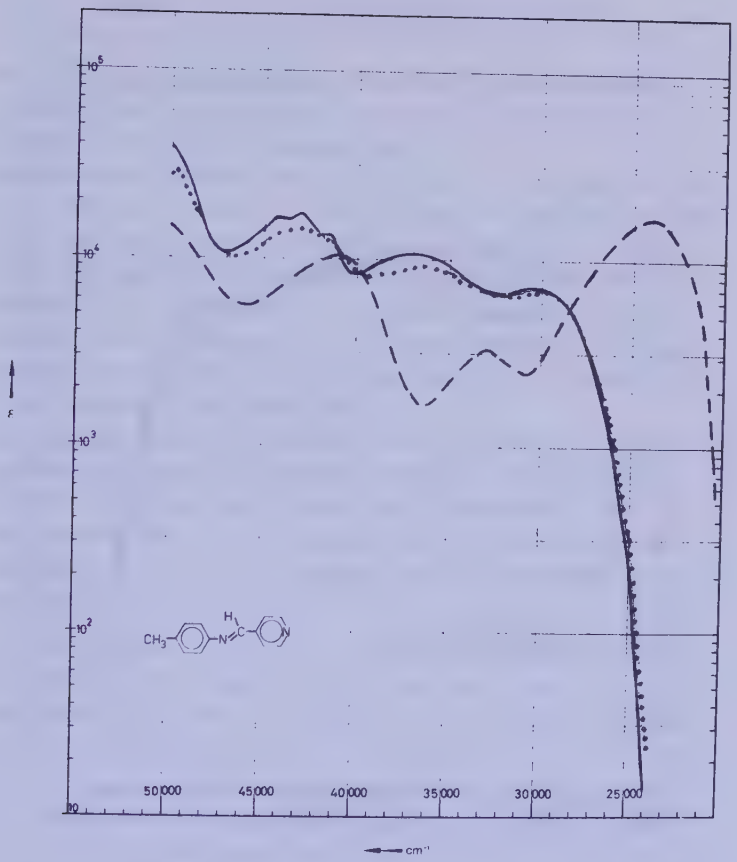


Abbildung 17: UV-Spektrum des 4-PA-CH_3

—— in n-Heptan (6)
•••• in Methanol (6)
---- in konz. Schwefelsäure

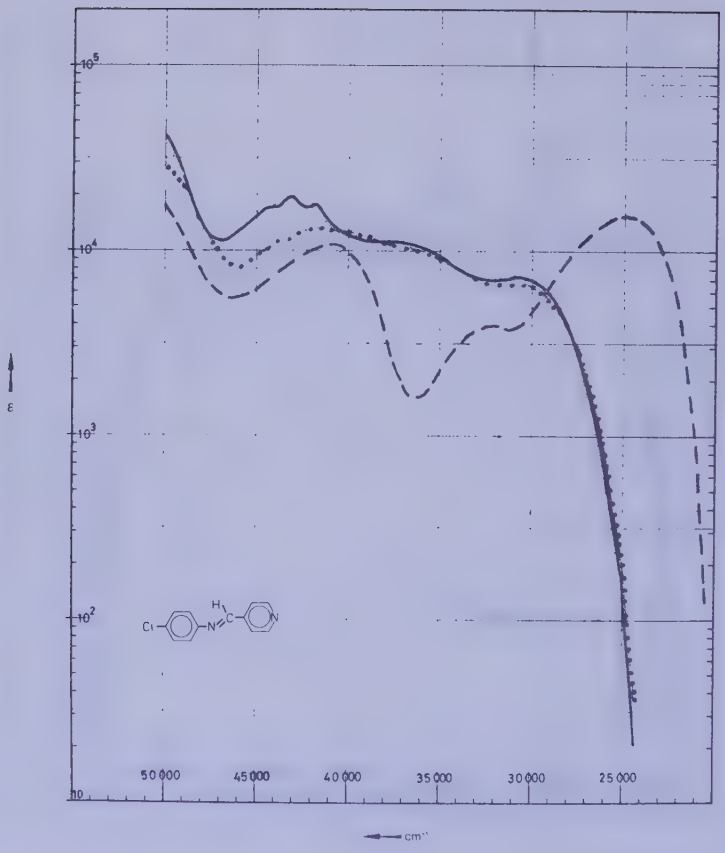


Abbildung 18: UV-Spektrum des 4-PA-Cl

——— in n-Heptan (6)
•·•·•· in Methanol (6)
– – – – in konz. Schwefelsäure

4.1.2. Diskussion des Lösungsmitteleinflusses

Die para-substituierten Pyridinalaniline zeigen in n-Heptan und Methanol ein mehr oder weniger deutlich ausgeprägtes Dreibandenspektrum.
Während die langwellige $\pi^* \leftarrow \pi$-Bande zwischen 25000 und 30000 cm^{-1} breit und unstrukturiert auftritt, läßt sich bei der kurzwelligen Bande im Bereich von 40000 bis 45000 cm^{-1} teilweise eine Schwingungsstruktur erkennen. Der Verlust der Schwingungsstruktur der langwelligen Bande kann auf intermolekulare Wechselwirkungen der gelösten Teilchen mit den Lösungsmittelmolekülen zurückgeführt werden.
Bei der näheren Analyse der Spektren kann die langwellige Absorptionsbande der Gesamtabsorption des mesomeren Systems, die mittlere Bande einer Absorption des Pyridinmethinteils und die kurzwellige Bande einer Absorption des substituierten Anilinringes zugeordnet werden.

In der Tabelle 14 sind die Lagen der Absorptionsmaxima und Intensitäten der langwelligen Bande sowie die Wellenzahldifferenz der Maxima in den beiden Lösungsmitteln aufgeführt.

Es ist deutlich eine Abhängigkeit der Bandenlage und Intensität vom Lösungsmittel zu beobachten, wobei sich die Größe der Unterschiede nach der Natur des Substituenten richten. Mit Ausnahme des 3-PA-OCH_3 wird die langwellige Bande in Methanol gegenüber der in n-Heptan bathochrom verschoben. Gleichzeitig ist hiermit eine Intensitätserhöhung verbunden.
In Übereinstimmung mit den Befunden aus den Dipolmomentmessungen in Cyclohexan und Benzol kann hieraus auf eine nicht zu vernachlässigende Wechselwirkung der gelösten Moleküle mit den Lösungsmittelmolekülen

Verbindung	n-Heptan		Methanol		
	$\tilde{\nu}_{max}$ / cm^{-1}	ε	$\tilde{\nu}_{max}$ / cm^{-1}	ε	$\Delta\tilde{\nu}$ / cm^{-1}
4-PA-$N(CH_3)_2$	25800	18970	24400	18210	1400
4-PA-OCH_3(6)	29300	11000	28700	11512	600
3-PA-OCH_3	29400	11770	29500	11990	100
2-PA-OCH_3	29700	12170	29400	12270	300
4-PA-OH(6)	—	—	28300	12030	—
3-PA-OH	—	—	29050	12280	—
2-PA-OH	—	—	29000	12820	—
N,N'-Bis	—	—	26800	16830	—

Tabelle 14: Absorptionsmaxima und Intensitäten der langwelligen Bande einiger substituierter Pyridinalaniline

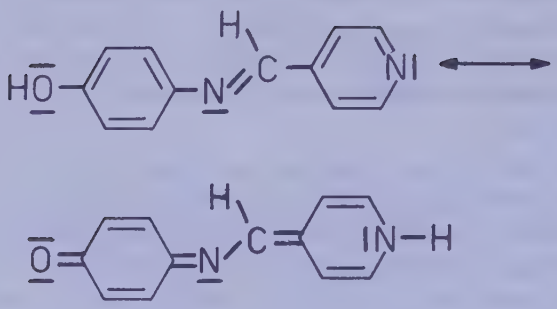
geschlossen werden. Insbesondere in polaren Lösungsmitteln wie Methanol ist eine starke elektrostatische Anziehung der Moleküle, die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, vorhanden. Durch die Verstärkung der Polarität der gelösten Molekel wird die ionoide Grenzstruktur der Pyridinalaniline am Grundzustand stärker beteiligt; dadurch wird die Energie des Grundzustandes angehoben bzw. die Energie des angeregten Zustandes abgesenkt. Die geringere Energiedifferenz macht sich experimentell in der bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande bemerkbar.
Der beschriebene Effekt ist besonders deutlich beim 4-PA-$N(CH_3)_2$ zu sehen.

Durch den Vergleich des in dieser Arbeit in Methanol aufgenommenen UV-Spektrums des N,N'-Bis mit dem in Cyclohexan aufgenommenen in der Literatur (29) wird festgestellt, daß sich die Spektren in Bandenzahl und relativen Intensitäten ähneln. Das Spektrum in Methanol ist lediglich wie erwartet geringfügig bathochrom verschoben.

Bei den in $\frac{1}{10}$ n NaOH aufgenommenen Spektren der OH-substituierten Pyridinalaniline ist eine weitere langwellige Verschiebung der Spektren gegenüber den in Methanol aufgenommenen zu erkennen. Dieser Verbindungstyp zeigt die Eigenschaft der Tautomerie, wobei sich das acide Proton der Hydroxylgruppe an das N-Atom des Pyridinkerns unter Ausbildung einer chinoiden Grenzstruktur anlagert. Die Anlagerung an das Brücken-N-Atom erscheint elektrostatisch ungünstig. Nach der Abspaltung des Protons in alkalischer Lösung liegt bei dem gebildeten Anion durch die hohe Donatorwirkung des O^--Atoms vornehmlich die chinoide Grenzstruktur vor. Experimentell ist somit eine bathochrome Verschiebung des Spektrums zu beobachten.
Während bei dem para- und ortho-Isomeren, bei denen eine solche chinoide Grenzstruktur formuliert werden kann, die Verschiebung 3100 cm^{-1} beträgt, findet man bei dem meta-Derivat, das eine solche Struktur nicht ausbilden kann, einen Shift von lediglich 2600 cm^{-1}.

Die Grenzstrukturen sind in Abbildung 19 für das para-Isomere dargestellt.

Neutrales Molekül



Anion

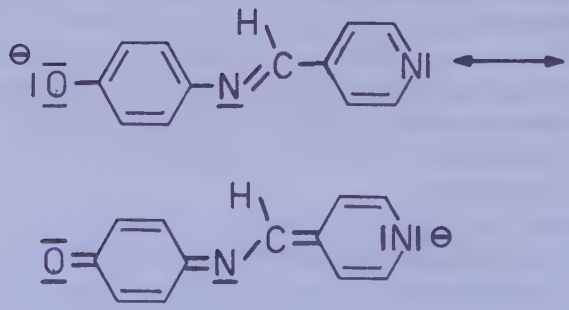


Abbildung 19: Grenzstrukturen des 4-PA-OH

Um Aussagen über die Struktur der protonierten Spezies der substituierten Azomethine zu erhalten, wurden die UV-Spektren der Verbindungen in konzentrierter Schwefelsäure vermessen.
Wie auch in n-Heptan und Methanol sind in den Abbildungen 9 - 18 drei Banden sichtbar, wobei jedoch die mittlere

Bande bei einigen Spektren unter der langwelligen Hauptbande verschwindet und somit nur als Schulter zu erkennen ist. Dieser Effekt tritt besonders bei den OH- und OCH_3-Derivaten mit dem Ring-N-Atom in ortho- und meta-Position auf. Bei para-ständigem Stickstoff erscheint die mittlere Bande ausgeprägt. Nach diesen Feststellungen muß die Protonierung des ortho- bzw. meta-Stickstoffs einen größeren Einfluß auf die Geometrie des Pyridinmethin-Systems ausüben als die Protonierung des para-ständigen N-Atoms. Hierbei ist sicherlich die Abhängigkeit des Torsionswinkels des Pyridinringes von der Stellung des Ring-N-Atoms entscheidend.

Nach bereits vorliegenden Untersuchungen (1) zeichnet sich das UV-Spektrum des unsubstituierten 4-Pyridinalanilin in Schwefelsäure durch eine im Gegensatz zu dem Spektrum in n-Heptan und Methanol bathochrom verschobene äußerst intensive Bande aus. Dies läßt sich dadurch erklären, daß bei der korrespondierenden Kationsäure das freie Elektronenpaar am Brücken-N-Atom (neben dem Stickstoffatom im Ring) blockiert wird und damit die Wechselwirkung mit dem π-Elektronensystem des N-Phenylringes verlorengeht. Das Molekül nimmt eine planare Konformation ein. Das nun entstandene ausgedehnte π-Elektronensystem liefert die intensive langwellige Bande und damit ein dem Stilben ähnliches Spektrum.

Es sollte nun untersucht werden, inwieweit dieser Protonierungseffekt auch bei den substituierten Pyridinalanilinen zu beobachten ist.
Die Verbindungen mit den Substituenten $-OCH_3$, -OH, $-CH_3$ und -Cl zeigen qualitativ ein ähnliches Verhalten, d.h., bathochrome und hyperchrome Verschiebung der langwelligen Bande in Schwefelsäure und damit Einebnung des Moleküls in eine planare Konformation.
Bei den Substituenten $-OCH_3$ und -OH wurde die unterschiedliche Position des Ringstickstoffs bereits diskutiert.

Die Größe der Verschiebungen in den Spektren beim Übergang n-Heptan → Methanol → Schwefelsäure hängt von der Natur des para-ständigen Substituenten und von der bereits angeführten Stellung des Ring-N-Atoms ab. Während bei ausgeprägten Donatorsubstituenten wie -OH, die das Molekül schon in Methanol in eine planare Konformation zwingen, der Verschiebungseffekt als geringfügig erscheint, wird bei Substituenten mit geringen Donatorqualitäten ($-CH_3$, -Cl) die langwellige Bande in Schwefelsäure extrem bathochrom und hyperchrom verschoben. Die letzteren Verbindungen liegen somit in n-Heptan und Methanol in einer nicht-ebenen Konformation vor und werden in konzentrierter Schwefelsäure durch den beschriebenen Blockierungseffekt des freien Elektronenpaares am Brücken-N-Atom planarisiert.

Die Befunde hinsichtlich der Verdrillung dieser Moleküle in n-Heptan und Methanol stehen qualitativ im Einklang mit den aus den Dipolmomentmessungen gewonnenen Erkenntnissen.

Bei dem dreikernigen N,N'-Bis-(4-pyridinal)-p-phenylendiamin liegen die Maxima der langwelligen Bande in Methanol und Schwefelsäure nahezu bei der gleichen Wellenzahl, jedoch unterscheiden sich die Intensitäten der Bande in beiden Lösungsmitteln.

Interessant ist das Verhalten des 4-PA-$N(CH_3)_2$. Hier zeigt sich im Unterschied zu allen anderen Verbindungen in Schwefelsäure eine weit zu kürzeren Wellenlängen verschobene breite Bande. Dieses prinzipiell unterschiedliche Verhalten der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure läßt sich durch die zusätzliche Protonierung des Stickstoffs der Dimethylaminogruppe deuten.

Die Struktur der protonierten Form ist in der folgenden Abbildung 20 dargestellt.

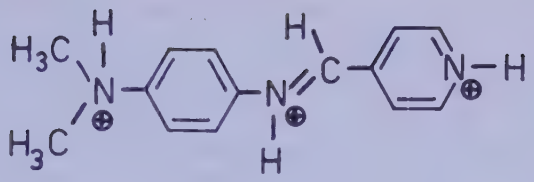


Abbildung 20: Protonierte Form des 4-PA-N$(CH_3)_2$ in konzentrierter Schwefelsäure

Bei dieser Verbindung kann durch Blockierung des freien Elektronenpaares am Substituenten dieses nicht mehr mit dem π-Elektronensystem in Wechselwirkung treten. Der Substituent verliert seine Donatoreigenschaften, und das ideale pull-push-System ist nicht mehr gegeben. Aussagen über die Veränderung der Konformation des Moleküls in Schwefelsäure lassen sich jedoch aus diesen Überlegungen nicht gewinnen.

4.1.3. Diskussion des Substituenteneinflusses

Aus der Lage und Intensität der langwelligen Absorptionsbande der Spektren für verschiedene Substituenten können qualitative Aussagen über die Konformation der Schiffschen Basen gewonnen werden.
Geht man von den UV-Spektren des planaren trans-Stilbens oder trans-Azobenzols (47) aus, die durch eine intensive langwellige Bande gekennzeichnet sind, so erkennt man, daß die Spektren des Benzylidenanilin und des 4-Pyridinalanilin (1) einen deutlich unterschiedlichen Charakter aufweisen. Die langwellige Bande ist hier äußerst intensitätsschwach. Diese Beobachtung läßt sich durch

die Tatsache erklären, daß im Fall des planaren trans-Stilbens eine Konjugation der π-Elektronen über das gesamte Molekül gegeben ist. Dies gibt Anlaß zu einer intensiven langwelligen Bande. Die geringe Intensität dieser Bande beim Benzylidenanilin und 4-Pyridinalanilin ist dagegen nicht mit einer planaren Konformation in Einklang zu bringen. Hier wird durch die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Brücken-N-Atom mit dem π-Elektronensystem des Anilinkerns die Konjugationsmöglichkeit verhindert. Durch diese n-π-Wechselwirkung wird gleichzeitig eine Verdrillung des N-Phenylringes bewirkt. Eine maximale Überlappung des n-Orbitals mit den π-Orbitalen wäre bei einem Winkel von 90° gegeben. Das Ausmaß der n-π- bzw. π-π-Wechselwirkung bestimmt somit den Verdrillungswinkel φ.
Durch CNDO/2-Rechnungen (48) und röntgenstrukturanalytische Untersuchungen (117) konnte der Torsionswinkel φ beim Benzylidenanilin zu etwa 55° bestimmt werden. Die Identität zwischen Reflexions- und Lösungsspektren (118,119) dieser Verbindung weisen die gleiche Konformation des Moleküls im Festzustand und in Lösung auf, wodurch die Winkelangaben auch für das gelöste Molekül gelten. Dies ist beim 4-Pyridinalanilin nicht der Fall. Wie bereits bei der Diskussion der experimentellen Dipolmomente angeführt, wird hier durch Röntgenstrukturanalyse (31) ein nahezu planares Molekül im kristallinen Zustand (N-Arylring: $\varphi = 19.2^{\circ}$, C-Pyridylring: $\Theta = 9.8^{\circ}$) gefunden. Legt man diese Geometrie dem Festkörperspektrum zugrunde, so zeigt der Unterschied zum UV-Lösungsspektrum (1) den Übergang zu einer verdrillten Konformation in Lösung. Auch die Ähnlichkeit der Lösungsspektren des Benzylidenanilin und des 4-Pyridinalanilin läßt vielmehr für letzteres Molekül eine in gleicher Weise verdrillte Struktur erwarten.

Durch die Einführung para-ständiger Substituenten, die als Elektronendonatoren wirken ($-N(CH_3)_2$, $-OH$, $-OCH_3$), wird die n-π-Wechselwirkung zugunsten einer π-π-Wechselwirkung zurückgedrängt und eine Planarisierung des Moleküls bewirkt, so daß ein Stilben-ähnliches UV-Spektrum resultiert. Das Ausmaß der Planarisierung richtet sich nach den Eigenschaften des Substituenten, also nach seinen induktiven und mesomeren Effekten. Die angesprochenen Substituenteneffekte sind besonders deutlich in n-Heptan und Methanol zu beobachten. Es ist zu erkennen, daß im Vergleich zum UV-Lösungsspektrum des unsubstituierten 4-Pyridinalanilin die langwellige Absorptionsbande in der Reihenfolge $-Cl < -CH_3 < -OCH_3 < -OH < -N(CH_3)_2$ bathochrom und hyperchrom verschoben wird. Dies entspricht den steigenden Donatoreigenschaften der Substituenten. Die damit verbundene Einebnung des Moleküls in eine planare Konformation hat nach den Ergebnissen aus den Dipolmomentmessungen bereits beim 4-PA-OCH_3 vollständig stattgefunden. Die Moleküle mit den Substituenten $-OH$ und $-N(CH_3)_2$ liegen mit Sicherheit ideal planar vor.
Im Gegensatz hierzu zeigt das UV-Spektrum des 4-PA-Cl und die Spektren der anderen halogensubstituierten 4-Pyridinalaniline (6) eine weitgehende Übereinstimmung mit dem des unsubstituierten 4-Pyridinalanilin, weshalb eine ähnlich starke Verdrillung des N-Arylringes bei diesen Molekülen abzuleiten ist.

4.2. Bestimmung der Richtung des elektrischen Dipolübergangsmomentes der UV-Absorptionsbanden durch Messung der polarisierten Absorptionsspektren

Die Anwendung der Polarisationsspektroskopie auf biochemische Problemstellungen wird seit langem erfolgreich durchgeführt (53). Es konnten die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften zahlreicher Proteine mit Hilfe dieses Meßverfahrens erforscht werden. In neuerer Zeit wird an der Wahl der optimalen Einbettungsmatrix für derartige biologische Systeme gearbeitet (54). Hierbei diskutiert man auch die Verwendung von Polyvinylalkohol-Filmen.

Die dichroitischen UV-Absorptionsspektren p,p'-disubstituierter Stilbene (55) sowie in Polyvinylalkohol-Folien (PVA-Folien) diejenigen von Anthracen, Acridin, Phenazin(56), Phenanthren, 1.7-Phenanthrolin (57) und Naphthalin, Acenaphthen (58) sind bereits ausführlich beschrieben worden.

In dieser Arbeit sollten für einige para-substituierte 4-Pyridinalaniline durch Messen der Polarisations-Absorptionsspektren verstreckter PVA-Folien die Absorptionsbanden bestimmten Übergangsmomentrichtungen zugeordnet werden.

4.2.1. Theoretische Grundlagen

Die in organischen Molekülen beobachtbaren optischen Übergänge sind ausnahmslos elektrische Dipolübergänge. Einem solchen Dipolübergang entspricht als vektorielle Größe ein Übergangsdipolmoment mit definierter Orientierung relativ zum Molekülgerüst. Dieses elektrische

Übergangsmoment ist quantenmechanisch definiert zu:

$$\vec{M}_{1k} = e_o \int \Psi_1^* \left| \sum_i Z_i \vec{r}_i \right| \Psi_k \, d\tau \qquad (27)$$

mit

Ψ_1^*	konjugiert komplexe Wellenfunktion zu Ψ_k für den Grundzustand
Ψ_k	Wellenfunktion im Anregungszustand
$\sum_i Z_i \vec{r}_i$	Dipolmomentoperator
$\vec{r}_i$	Ortsvektor des i-ten Teilchens (Elektron oder Kern) der Ladung $Z_i \cdot e_o$ im Molekül
Z_i	Ladungszahl

Die Integration erfolgt über die Orts- und Spinkoordinaten aller Teilchen.

Bei Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung wird $\vec{M}_{1k}$ als das Übergangsmoment des reinen Elektronenüberganges ohne Änderung der Kernkoordinaten angesehen.
Diese Aussage bildet die Grundlage des Franck-Condon-Prinzips, das von der Annahme ausgeht, daß die elektronischen Übergänge ($t \sim 10^{-15}$ sec) sehr viel schneller erfolgen als die Molekülschwingungen ($t \sim 10^{-12}$ sec) und somit im Energiepotentialdiagramm immer senkrecht stattfinden.

Bei der Bestrahlung einer Substanzprobe räumlich ausgerichteter Moleküle mit Hilfe linear polarisierten Lichtes werden die Moleküle nur dann angeregt, wenn deren Übergangsmoment in Richtung des elektrischen Feldvektors des anregenden Lichtes liegt. Kennt man die Lage der Moleküle, kann man aufgrund der erfolgenden Absorption einzelne Banden bestimmten Übergangsrichtungen

zuordnen, die vorzugsweise parallel und senkrecht zur Längsachse des Moleküls gerichtet sind. Diese Methode ist naturgemäß für Moleküle geeignet, in der die Längsausdehnung größer ist als die Querausdehnung des Moleküls.

Die geometrische Ausrichtung der Moleküle kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden:

1. Einbettung der Moleküle in PVA-Folien und anschließende Verstreckung der Folien
2. Vermessen von Einkristallen
3. Ausrichten von Molekülen mit hohem Dipolmoment im elektrischen Feld
4. Strömungsausrichtung länglicher Moleküle in hochviscosen Lösungen innerhalb enger Kapillaren

Bei der Bestrahlung von Molekül-Kristallen mit linear polarisiertem Licht ist die Deutung der Spektren wegen der Davidov-Aufspaltung oft sehr schwierig. Die dritte Methode benötigt einen großen apparativen Aufwand und ist auf Moleküle mit hohem Dipolmoment ($\mu > 2$ D) beschränkt.
In dieser Arbeit wurde demnach die erste Methode angewandt, die ein einfaches Verfahren darstellt, um qualitative Aussagen über die Richtung des Übergangsmomentes zu erhalten.

Als Maß für die Polarisationsrichtung eines Elektronenüberganges läßt sich der Absorptionspolarisationsgrad AP als Funktion der Wellenzahl angeben.
Er ist definiert zu:

$$AP = \frac{E_{\parallel} - E_{\perp}}{E_{\parallel} + E_{\perp}} ,$$

wobei $E_{\parallel}$ die gemessene Extinktion mit zur Streckrichtung parallel polarisiertem Licht und $E_{\perp}$ der entsprechende Meßwert mit zur Streckrichtung senkrecht polarisiertem Licht darstellt.

Durch die Streckung der Folien sind etwa 90 % der Moleküle mit ihrer Längsrichtung parallel zur Streckrichtung orientiert.
Bestrahlt man mit linear polarisiertem Licht, dessen elektrischer Vektor parallel zur Streckrichtung der Folie (Längsrichtung der Moleküle) schwingt, werden die Moleküle in einen Anregungszustand versetzt, der durch ein Übergangsmoment in der Längsachse des Moleküls gekennzeichnet ist.

4.2.2. Experimenteller Teil

4.2.2.1. Herstellung der Lösungen und PVA-Folien

Zur Herstellung der Polyvinylalkohol-Folien wird eine gesättigte Lösung von Polyviol (Polyvinylalkohol) in Wasser verwendet, die dadurch bereitet wird, indem man das Polyviol-Pulver in heißem Wasser löst und die hochviscose Lösung durch eine Glasfritte absaugt.
In 20 ml dieser PVA-Lösung bringt man 3 ml einer etwa 10^{-2} molaren Lösung der Substanz in Methanol (Uvasol) und schüttelt die Lösung gut durch. Die Vergleichslösung wird in gleicher Weise mit reinem Methanol angesetzt. Bei sequenzieller Zugabe der Substanzlösung (3x1 ml Lösung) und kräftigem Schütteln nach jeder Zugabe wird ein Ausflocken des PVA vermieden.
Auf zwei vorher mit Chromschwefelsäure gereinigte Glasplatten (20x5 cm) werden die Lösungen ausgegossen und über Nacht einem Trocknungsprozeß an der Luft bei Raumtemperatur unterzogen. Die noch feuchten(!) Folien können am nächsten Tag von den Glasplatten abgezogen werden und durch Erwärmen mit einem Fön manuell auf die dreifache Länge gestreckt werden. Bei völlig

trockenen Folien erwies sich ein Streckungsprozeß als unmöglich.
Zur Vermessung der Folien wird ein möglichst homogenes Stück aus der Folie herausgeschnitten und in eine Metallhalterung eingespannt.

Durch die identische Herstellungsmethode von Vergleichs- und Meßfolie ist in erster Näherung gewährleistet, daß systematische Fehler in bezug auf die Schichtdicke und die mechanische Beschaffenheit der Folien eliminiert sind. Die durch Wellungen in den Folien verursachten Streulichteffekte können, insbesondere für qualitative Aussagen, vernachlässigt werden. Der Streulichtanteil wird demnach in der Meß- und der Vergleichsfolie als annähernd gleich betrachtet.

4.2.2.2. Messung der Polarisations-Absorptionsspektren

Die Polarisations-Absorptionsspektren der Substanzen 4-PA-$N(CH_3)_2$, 4-PA-OCH_3, 4-PA-Cl und N,N'-Bis wurden punktweise mit dem Spektralphotometer PMQ 3 der Fa. Zeiss mit dem Einfachmonochromator MQ 3 im Bereich von 20000 - 47000 cm^{-1} aufgenommen. Das Polarisationsfilter konnte im Probenraum zwischen dem Austrittsspalt des Monochromators und der PVA-Folie angebracht werden. Von 20000 - 36000 cm^{-1} wurde ein Polarisationsfilter aus Glas der Fa. Zeiss verwendet. Da ab 36000 cm^{-1} die Eigenabsorption des Filters so groß wurde, daß selbst bei voll geöffnetem Eintrittsspalt die Lichtintensität am Photomultiplier für die Verstärkungseinstellung zu gering war, mußte für den kurzwelligen Bereich des Spektrums ein Polarisationsfilter auf Kunststoff-Folien-Basis der Fa. Polarex zur Lichtpolarisation eingesetzt werden. Dieses Filter erlaubte es, den Meßbereich auf 47000 cm^{-1} zu erweitern.

Zu Beginn der Meßreihe wurden zur Überprüfung der Abwesenheit von Polarisationseffekten innerhalb des Strahlenganges sowie der mechanischen und optischen Beschaffenheit der Folie für jede Substanz die Spektren der ungestreckten Folie jeweils mit waagerechter und senkrechter Stellung des Polfilters aufgenommen. Aufgrund der isotropen Verteilung der Moleküle in der Matrix würde man hierbei zwei identische Spektren erhalten. In der Tat sind die Unterschiede in den Extinktionswerten beider Spektren für eine gegebene Substanz nicht größer als 6 %. Hiermit ist gewährleistet, daß die auftretenden Polarisationseffekte in den gestreckten Folien ausschließlich auf den Streckprozeß zurückzuführen sind.

Bei der verstreckten PVA-Folie wurde zum einen das Absorptionsspektrum mit natürlichem Licht (ohne Polarisationsfilter) zum anderen wurden die Polarisations-Absorptionsspektren mit jeweils zur Streckrichtung waagerechter und senkrechter Anordnung des Polfilters aufgenommen.
Als Vergleichsprobe diente eine analog der Meßprobe behandelte und verstreckte PVA-Folie ohne Substanz.

4.2.3. Ergebnisse und Diskussion

Die Polarisations-Absorptionsspektren der vier vermessenen Substanzen sind in den Abbildungen 21 - 24 dargestellt.

Es läßt sich bei allen Verbindungen ein deutlich dichroitisches Verhalten feststellen, so daß die Möglichkeit besteht, die Richtung des Übergangsdipolmomentes für einzelne Banden aus der Anisotropie der Lichtabsorption zu bestimmen.
Aus den Intensitätsverhältnissen bei waagerechter und

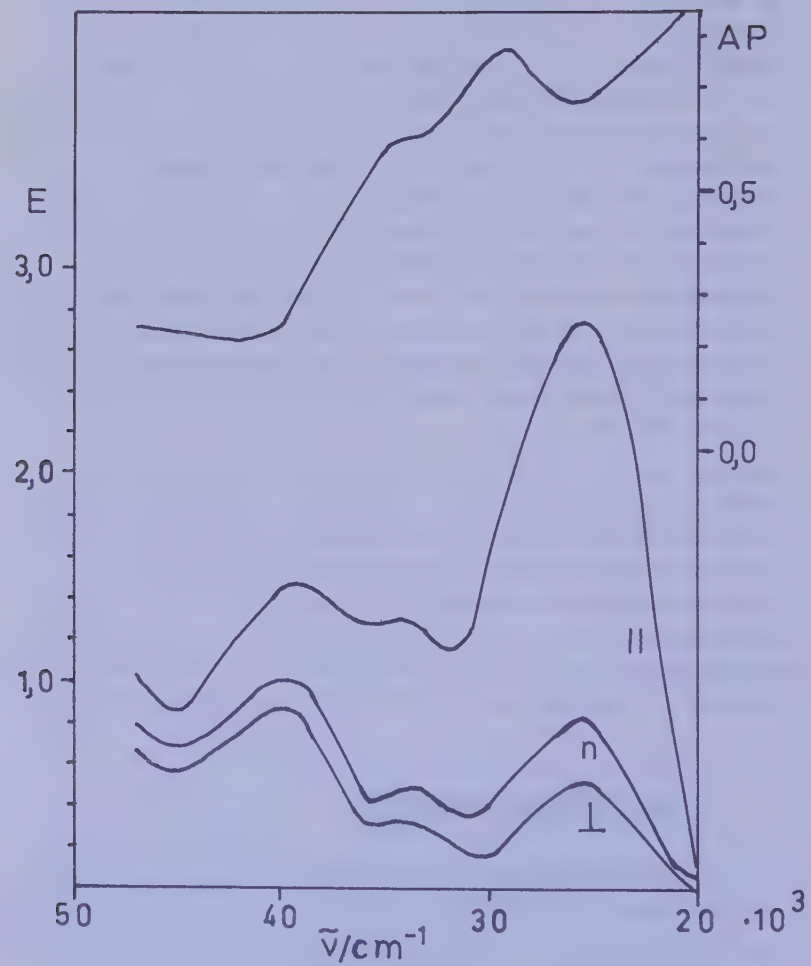


Abbildung 21: Polarisations-Absorptionsspektrum des N,N'-Bis-(4-pyridinal)-p-phenylendiamin

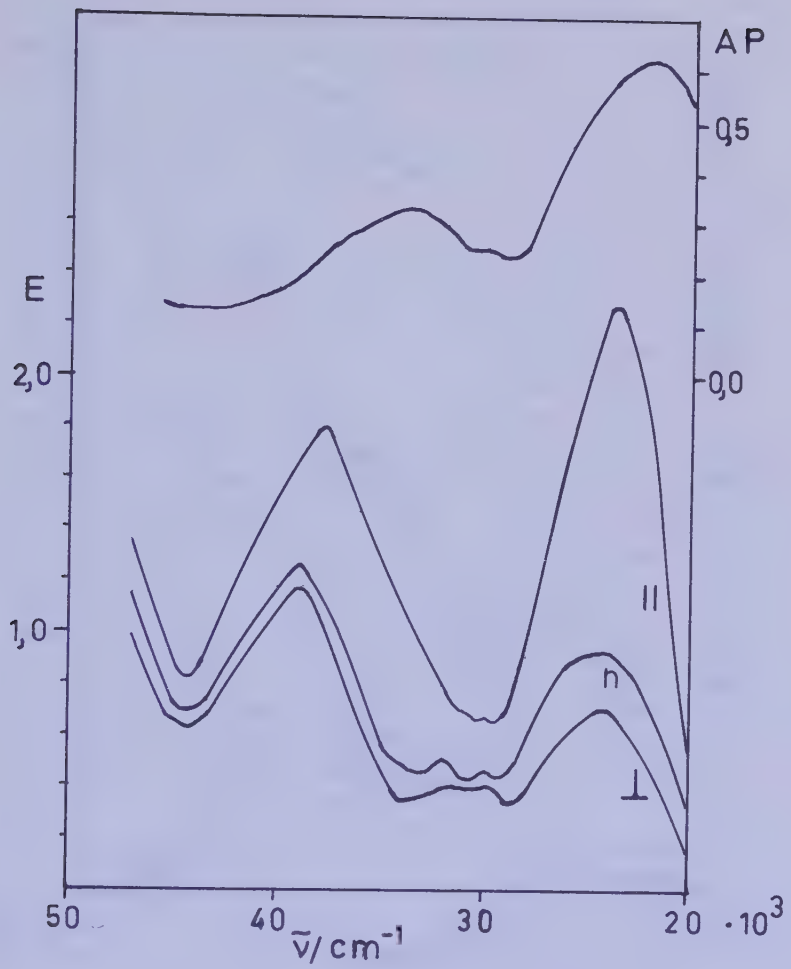


Abbildung 22: Polarisations-Absorptionsspektrum des 4-PA-N$(CH_3)_2$

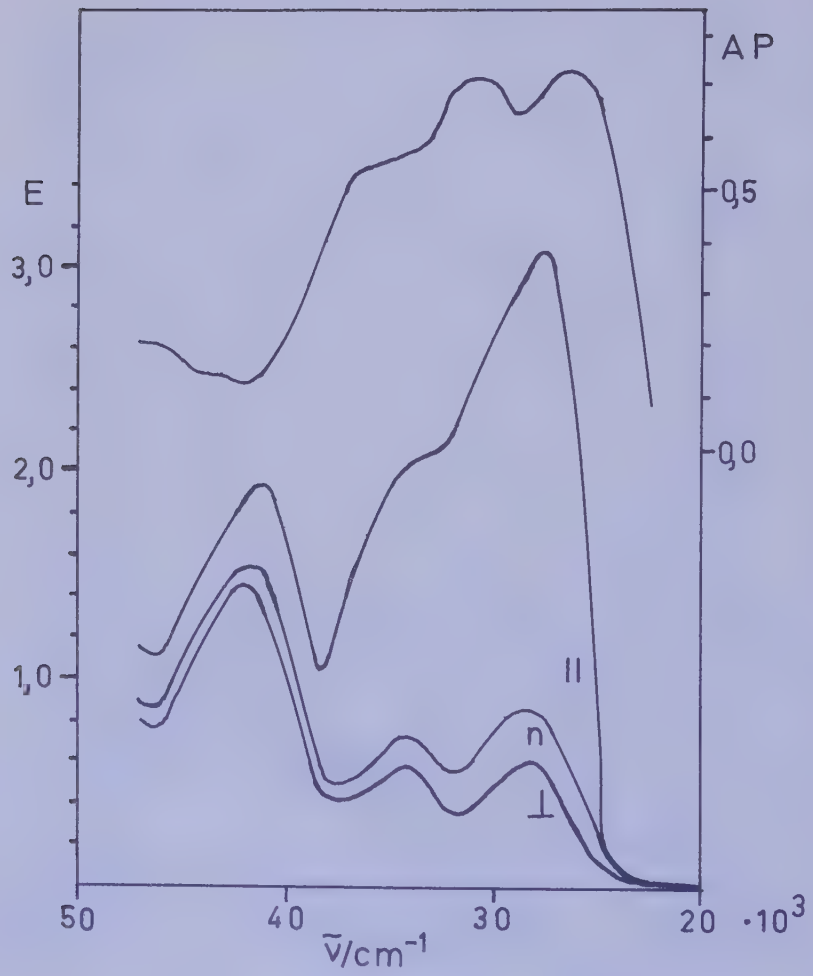


Abbildung 23: Polarisations-Absorptionsspektrum des 4-PA-OCH_3

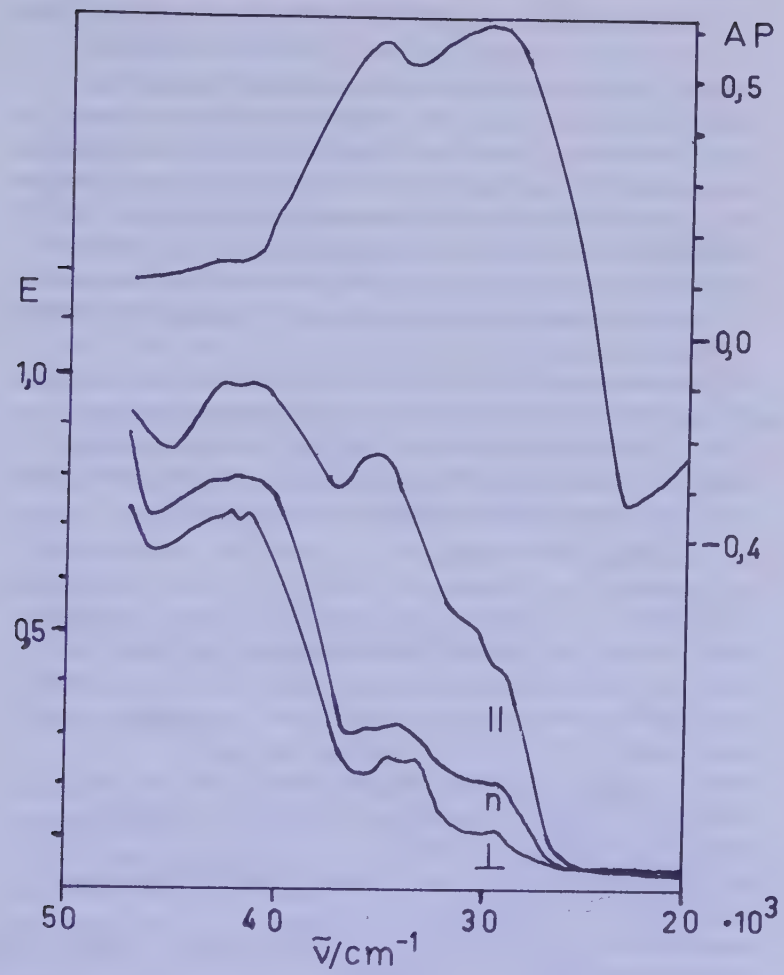


Abbildung 24: Polarisations-Absorptionsspektrum des 4-PA-Cl

senkrechter Polarisationsrichtung und aus der Größe des Absorptionspolarisationsgrades ist zu erkennen, daß die intensive langwellige Bande, die als erlaubter $\pi^* \leftarrow \pi$-Übergang der Gesamtabsorption des mesomeren Systems entspricht, in der Längsachse des Moleküls polarisiert ist. Aus ähnlichen Messungen an Di-pyridylethylenen (50) ist ein analoges Ergebnis erzielt worden, und auch theoretische Berechnungen beim Stilben (51), dessen Spektrum mit den hier behandelten vergleichbar ist, ergeben im Einklang mit experimentellen Befunden die gleiche Polarisationsrichtung für diese Absorptionsbande.
Die trotzdem auftretende geringe Intensität der Bande mit senkrecht zur Streckrichtung polarisiertem Licht läßt sich dadurch erklären, daß die Moleküle nur zu etwa 90 % ausgerichtet sind. Somit resultiert auch in jedem Fall ein Absorptionspolarisationsgrad < 1.

Die Intensitätsunterschiede, die etwa um den Faktor 5 differieren, sind besonders deutlich bei den Verbindungen 4-PA-$N(CH_3)_2$, 4-PA-OCH_3 und N,N'-Bis zu sehen, während beim 4-PA-Cl die langwellige Bande nur als Schulter sichtbar ist. In Analogie zum Benzol und Stilben läßt sich diese intensive Bande nach CLAR als p-Bande, bzw. nach PLATT (116) als ^1L_a-Übergang deuten.
Für die zweite Bande, die einer Absorption des Pyridinmethin-Teilsystems entspricht, sind die Intensitätsunterschiede etwas geringer.
Bei der kurzwelligen Bande nehmen diese Intensitätsdifferenzen noch beträchtlich ab.
Die Verhältnisse sind auch an dem geringeren Absorptionspolarisationsgrad zu erkennen.
Für diese beiden Absorptionsbanden kann somit das Übergangsmoment nicht exakt in Längsrichtung des Moleküls liegen, sondern wird vielmehr als Mischung verschiedener Übergangsrichtungen verstanden. Das resultierende

Übergangsmoment schließt einen bestimmten Winkel mit der Längsachse des Moleküls ein.

Ein besonderer Effekt ist beim 4-PA-Cl zu beobachten. Der Wechsel der Intensitätsverteilung für beide Polarisationsrichtungen im Bereich von 20000 - 25000 cm^{-1} läßt die Vermutung eines nicht ausgeprägt erscheinenden $\pi^* \leftarrow$ n-Überganges der vorhandenen Stickstoffatome zu, der bei den anderen Verbindungen unter der langwelligen Flanke der Hauptbande verdeckt ist. Dieser latent vorhandene in der Querachse des Moleküls polarisierte $\pi^* \leftarrow$ n-Übergang, der dem Brücken-N-Atom zuzuordnen ist, wird durch die höhere Intensität des senkrecht zur Streckrichtung polarisierten Lichtes und den negativen Polarisationsgrad in diesem Bereich ausgewiesen. Bei höherer Konzentration der Substanz in der PVA-Folie konnte jedoch auch keine deutliche Bande gefunden werden.

4.3. Tieftemperatur-Absorptionsspektren

4.3.1. Einführung

Bereits in den Jahren 1888 und 1894 beobachteten E.WIEDEMANN und J.DEWAR die bei tiefen Temperaturen auftretenden Phosphoreszenzeffekte organischer Moleküle und sicherten damit experimentelle Befunde noch bevor die Theorien der Atomphysik, der Quantenmechanik und der Elektronenspektroskopie entwickelt waren. Systematische Untersuchungen wurden nach der Jahrhundertwende durchgeführt, deren Ergebnisse in einigen Veröffentlichungen dargelegt sind (67).

UV-spektroskopische Messungen bei tiefer Temperatur konnten wegen der experimentellen Schwierigkeiten erst

einige Jahrzehnte später durchgeführt werden. Während die Lumineszenzerscheinungen an den Proben recht einfach beobachtet werden konnten, mußten für die Absorptionsmessungen transparente Proben hergestellt und ebenso lichtdurchlässige Gefäße konstruiert werden. Es wurden organische Lösungsmittel gesucht, die bei der Abkühlung hochtransparente Gläser bildeten. Für diese Zwecke wurde im Laufe der Zeit eine Vielzahl von Lösungsmitteln und Lösungsmittelkombinationen gefunden (73).
LEWIS et al. verwendeten 1945 das noch heute als ausgezeichnete Matrix für organische Moleküle geltende EPA (Ether - Isopentan - Ethanol im Mischungsverhältnis 5 : 5 : 2 Volumenanteile).
Mit Hilfe der transparenten organischen Gläser konnten die optischen Eigenschaften aromatischer Moleküle bei tiefer Temperatur in der nachfolgenden Zeit umfassend charakterisiert werden. In diesem Zusammenhang sind die Autoren KASHA, PORTER, ERMOLAEV, SHPOL'SKII zu nennen.

Heute bietet die Tieftemperatur-Technik in der Spektroskopie vielfältige Möglichkeiten, um analytische Studien an organischen Molekülen und biologischen Systemen zu betreiben.

Die bei Raumtemperatur in dem Lösungsmittel gelösten Substanzmoleküle sind nach Abkühlung in der Matrix des gefrorenen organischen Glases regellos verteilt. Als Matrix wird hierbei das Wirtsgitter verstanden, in dem die Gastmoleküle (gelöster Stoff) isoliert vorliegen und daß die Abwesenheit jeglicher chemischer oder physikalischer Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen gewährleistet. Es kann weiterhin davon ausgegangen werden, daß in neutralen Matrices die Wechselwirkungen der Wirtsmoleküle untereinander sowie diejenigen zwischen Wirtsgitter und der gelösten Spezies gering sind. Diese Voraussetzungen treffen auch für

das in dieser Arbeit verwendete Lösungsmittel EPA zu. Jedoch muß folgende Einschränkung gemacht werden: Das Vorhandensein dreier Komponenten im Lösungsmittel verursacht eine unterschiedliche mikroskopische Umgebung in dem Lösungsmittelkäfig des gelösten Moleküls. Aus diesem Grund lassen sich konkrete Aussagen über Gitterstrukturen und Wechselwirkungen der Moleküle untereinander nicht machen. Unter der bereits oben erwähnten Vernachlässigung der gegenseitigen Beeinflussung der Moleküle können jedoch bei einer makroskopischen Probe die aus den Spektren erhaltenen experimentellen Daten zur Charakterisierung der Substanz herangezogen werden.

Im einzelnen liefert der Vergleich der Tieftemperatur-Spektren der 4-Pyridinalaniline mit unterschiedlichen Substituenten Informationen über den Einfluß des Substituenten auf die Lage der Banden. Die Ergebnisse können mit den entsprechenden Daten bei Raumtemperatur verglichen werden. Die Unterschiede in den bei tiefer Temperatur aufgenommenen Absorptionsspektren und den entsprechenden Spektren im gleichen Lösungsmittel bei Raumtemperatur lassen den Einfluß der Temperatur auf die optischen Eigenschaften des betrachteten Systems erkennen. Als quantitatives Maß läßt sich hier die temperaturabhängige Lage der Absorptionsbanden beobachten, aus denen direkt die unterschiedlichen Anregungsenergien der betreffenden Elektronenübergänge abgeleitet werden können.

4.3.2. Experimenteller Teil

Die Tieftemperatur-Absorptionsspektren des unsubstituierten 4-Pyridinalanilin sowie der para-substituierten 4-Pyridinalaniline wurden in 0.5 - $1.0 \cdot 10^{-4}$ molaren EPA-Lösungen mit Hilfe des Spektralphotometers PMQ 3 der Fa. Zeiss mit Einfachmonochromator MQ 3 im Bereich von 20000 - 50000 cm^{-1} vermessen.
Parallel dazu wurden zum Vergleich die UV-Spektren derselben Lösungen bei Raumtemperatur mit dem Spektralphotometer 320 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen.
Die identischen Extinktionswerte einer Eichsubstanz der in beiden Geräten unter gleichen Bedingungen gemessenen Spektren weisen die Zulässigkeit des Vergleichs von Raum- und Tieftemperatur-Spektren aus.

Zur Messung bei tiefer Temperatur wurden spezielle Küvetten aus Quarzglas (siehe Abbildung 25) verwendet, die in Kupferzylindern in die Bohrungen eines Tieftemperatur-Metall-Küvettenblocks (Abbildung 26) eingeschoben werden konnten. Der speziell für Messungen dieser Art konstruierte Küvettenblock, der in einer ähnlichen Konstruktion bereits in der Literatur beschrieben ist (68), läßt sich mit Hilfe eines Küvettengehäuses, das mit entsprechenden Probenfenstern versehen ist, direkt in den Strahlengang des Photometers einbauen. Mittels der aufgesetzten Glas-Vorratsgefäße kann durch den hohlen Metallblock zur Kühlung flüssiger Stickstoff geleitet werden. Die Lage der Vergleichs- und Meßküvette in den Kupferringen innerhalb des Metallblocks gewährleistet eine effektive Kühlung.
Um das Beschlagen der Küvettenfenster zu vermeiden, müssen diese von außen mit einem kräftigen(!) Strom getrockneter Luft angeblasen werden.
Die Temperaturmessung erfolgt durch eine zusätzliche

Abbildung 25:
Tieftemperatur-Absorptions-Küvette

Bohrung mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement direkt im Metallblock.
Die effektive Temperatur wurde bei allen Messungen zu 95 ± 2 K bestimmt.

4.3.3. Ergebnisse und Diskussion

Die Tieftemperatur-Absorptionsspektren und die Spektren bei Raumtemperatur der substituierten 4-Pyridinalaniline sowie des unsubstituierten 4-Pyridinalanilin sind in den Abbildungen 27 - 32 dargestellt. Für die halogensubstituierten 4-Pyridinalaniline und das 4-PA-CH_3 sind exemplarisch die UV-Spektren des 4-PA-F abgebildet.

Die UV-Tieftemperatur-Spektren zeichnen sich zu den bei Raumtemperatur gemessenen Spektren durch eine bathochrome Verschiebung des Gesamtspektrums aus. Dadurch tritt im Gegensatz zu dem drei-Banden-Spektrum bei Raumtemperatur ein aus vier Banden bestehendes Spektrum auf.

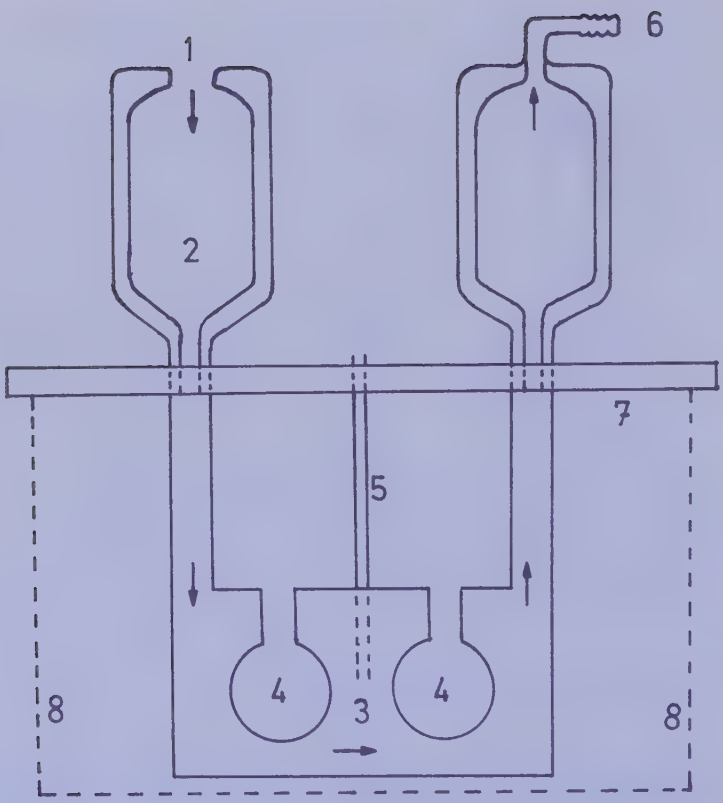


Abbildung 26: Tieftemperatur-Absorptions-Küvettenblock

1 Einlaßöffnung für flüssigen Stickstoff
2 Glas-Vorratsgefäß für flüssigen Stickstoff
3 Metallblock
4 Bohrungen für die Aufnahme der Vergleichs- bzw. Meßküvette
5 Bohrung für die Aufnahme des Thermoelementes
6 Auslaßöffnung für den Stickstoff
7 Abdeckplatte
8 Äußeres Küvettengefäß

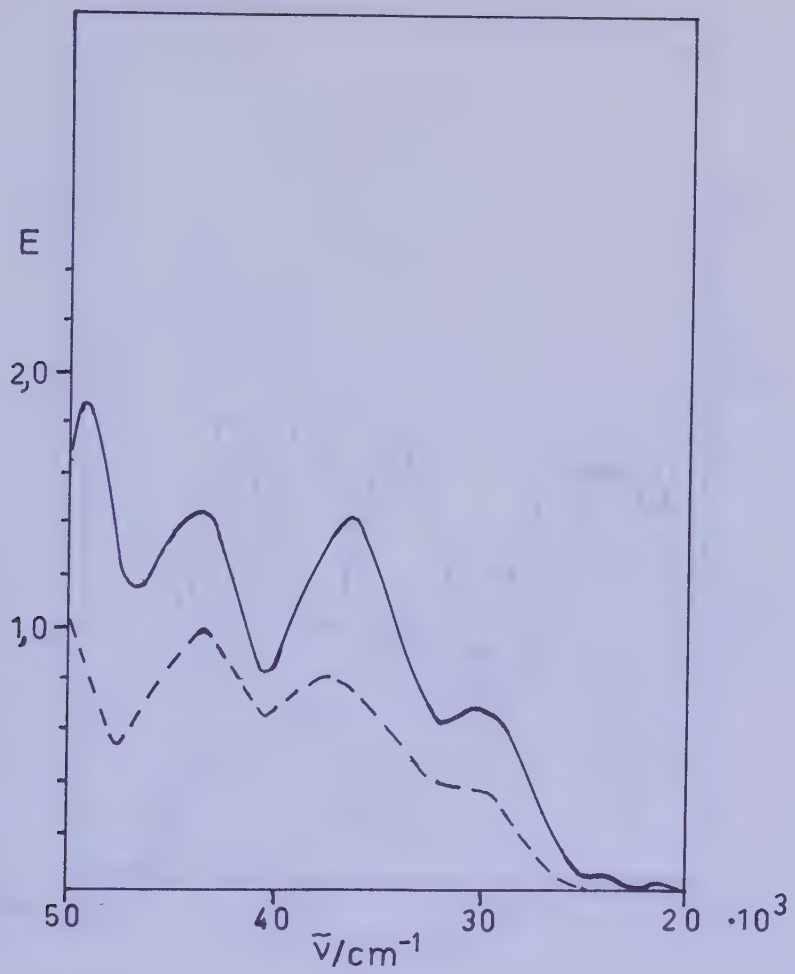


Abbildung 27: Unsubstituiertes 4-Pyridinalanilin

—— Tieftemperatur-Absorptionsspektrum in EPA bei T ~95 K

--- Absorptionsspektrum in EPA bei Raumtemperatur

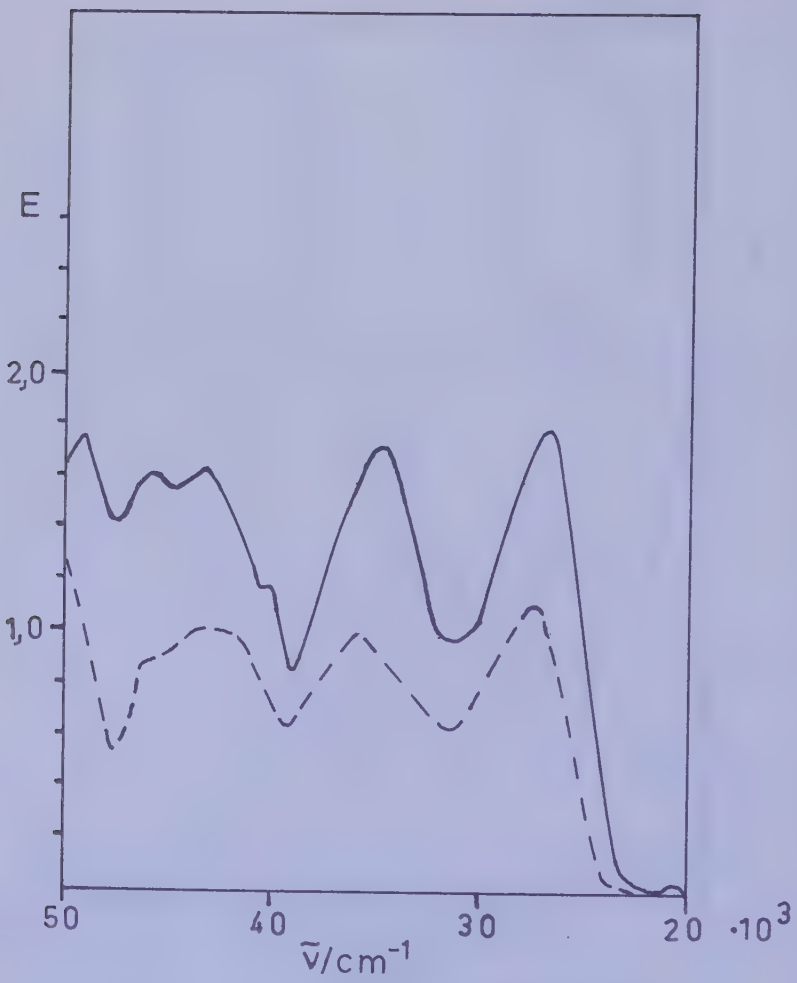


Abbildung 28: N,N'-Bis-(4-pyridinal)-p-phenylendiamin

—— Tieftemperatur-Absorptionsspektrum in EPA bei T ~ 95 K

--- Absorptionsspektrum in EPA bei Raumtemperatur

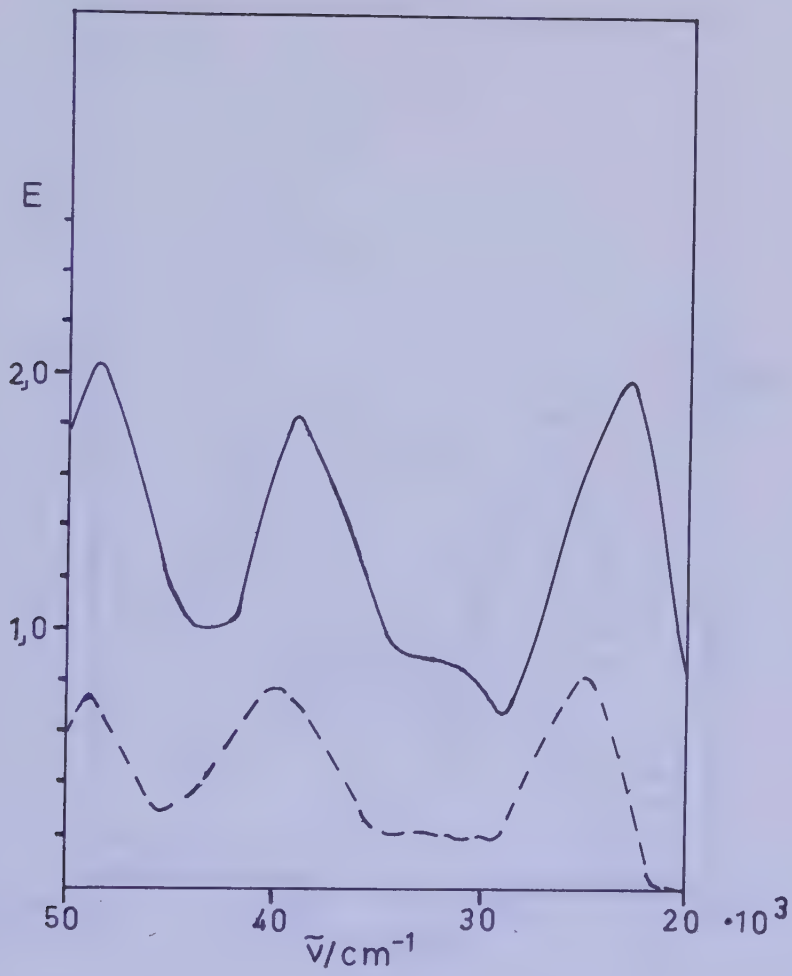


Abbildung 29: 4-PA-N$(CH_3)_2$

—— Tieftemperatur-Absorptionsspektrum in EPA bei T ~ 95 K

--- Absorptionsspektrum in EPA bei Raumtemperatur

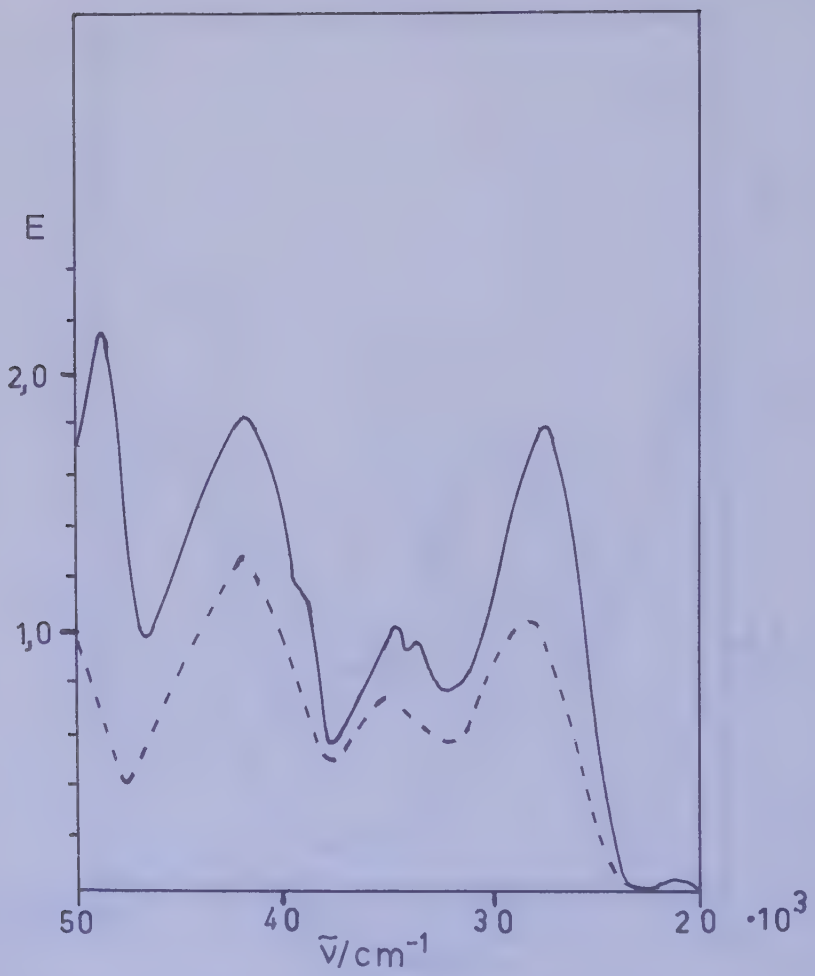


Abbildung 30: 4-PA-OH

—— Tieftemperatur-Absorptionsspektrum in EPA bei T≈95 K

--- Absorptionsspektrum in EPA bei Raumtemperatur

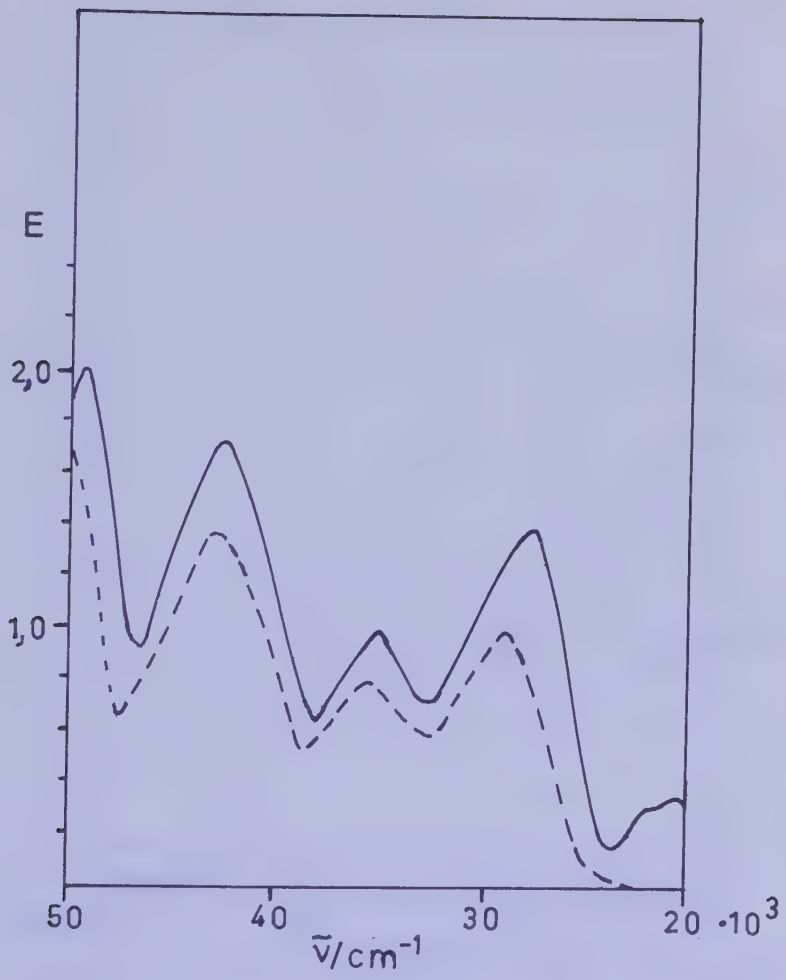


Abbildung 31: 4-PA-OCH_3

—— Tieftemperatur-Absorptionsspektrum in EPA bei T ~95 K

--- Absorptionsspektrum in EPA bei Raumtemperatur

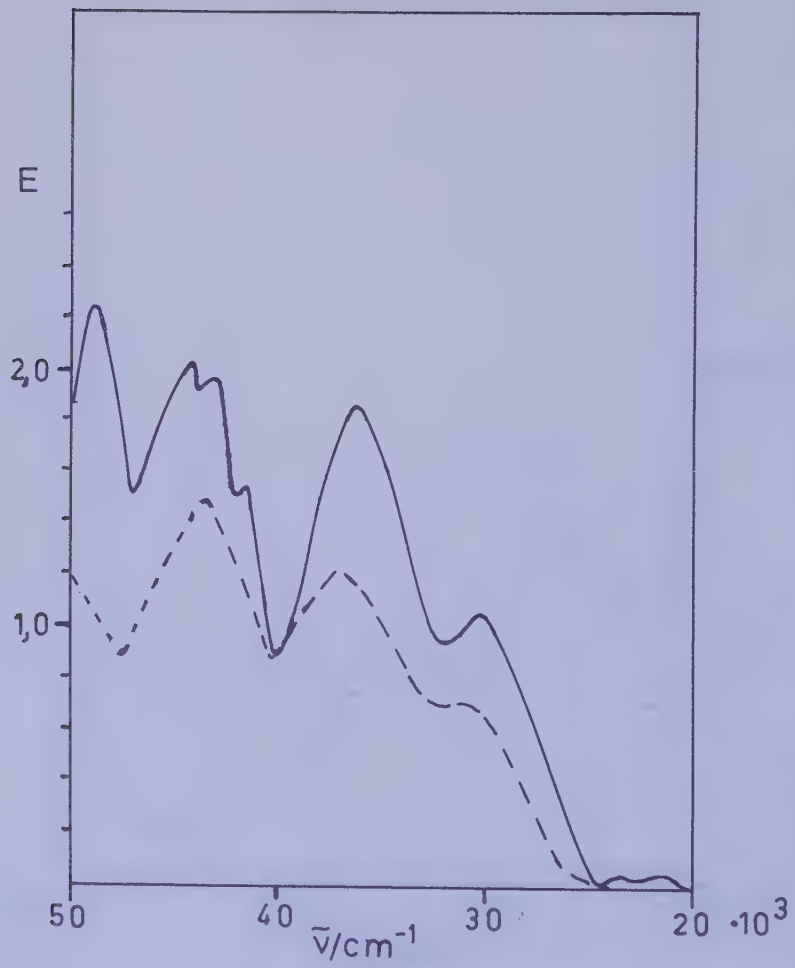


Abbildung 32: 4-PA-F

—— Tieftemperatur-Absorptionsspektrum in EPA bei T ~95 K

--- Absorptionsspektrum in EPA bei Raumtemperatur

Das 4-PA-F und das N,N'-Bis lassen für die breite Bande im kurzwelligen Spektralgebiet bei tiefer Temperatur eine ausgeprägte Schwingungsstruktur erkennen, die bei Raumtemperatur aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel fehlt. Aus der Intensitätsverteilung der Schwingungsbanden läßt sich nach dem Franck-Condon-Prinzip eine Verschiebung der Potentialkurven im Grund- und Anregungszustand ableiten, so daß eine unterschiedliche Kernkonfiguration mit unterschiedlichen Bindungsabständen im angeregten Elektronenzustand gegenüber dem Grundzustand resultiert.
Beim 4-PA-OH ist auch bei der mittleren Absorptionsbande eine Schwingungsstruktur zu beobachten.
Die langwellige Absorption erscheint jedoch bei allen Verbindungen als breite, unstrukturierte Bande.

Im Bereich von 20000 - 24000 cm^{-1} tritt bei tiefer Temperatur in den Spektren aller Substanzen (bis auf 4-PA-$N(CH_3)_2$) eine äußerst intensitätsschwache Bande auf, die zum Teil als Doppelbande zu erkennen ist. In Zusammenhang mit den Polarisationsgradmessungen des 4-PA-Cl kann an dieser Stelle die Vermutung geäußert werden, daß es sich eventuell hierbei um $\pi^* \leftarrow$ n-Banden handelt. Eindeutige Beweise liegen allerdings nicht vor.

Der Substituenteneinfluß wirkt sich auf die Lage der langwelligen Bande bei tiefer Temperatur ähnlich aus wie bei Raumtemperatur, d.h., mit zunehmenden Donatoreigenschaften des Substituenten verschiebt sich die Absorptionsbande langwellig. Dies kann anhand der Zahlenwerte der Absorptionsmaxima in Tabelle 15 verfolgt werden.

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{Raumtemp.}}/cm^{-1}$	$\tilde{\nu}_{95\,K}/cm^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}/cm^{-1}$
4-PA-$N(CH_3)_2$	25000	22900	2100
N,N'-Bis	27620	26700	920
4-PA-OH	28400	27700	700
4-PA-OCH_3	29070	27900	1170
4-PA-CH_3	30400	29600	800
4-PA-J	30400	29300	1100
4-PA-Br	30860	29700	1160
4-PA-Cl	31060	30100	960
4-PA-F	31550	30200	1350
4-PA	31650	30300	1350

Tabelle 15: Wellenzahlen der Absorptionsmaxima der langwelligen Bande der substituierten 4-Pyridinalaniline bei Raum- und tiefer Temperatur sowie die Wellenzahldifferenzen

Die Verbindungen sind nach steigender Wellenzahl des Absorptionsmaximums angeordnet.

Die bathochrome Verschiebung des Gesamtspektrums bei 95 K zum Spektrum bei Raumtemperatur, deren Größe von der Natur des para-ständigen Substituenten abhängt, kann mit Hilfe der temperaturabhängigen Lage der langwelligen Bande quantitativ erfaßt werden.
In Tabelle 15 sind die Werte der Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ für verschiedene Substituenten aufgeführt.

Die Temperaturerniedrigung wirkt sich sehr stark auf das Wellenzahlmaximum aus, so daß eine bathochrome Verschiebung von 800 - 1350 cm^{-1}, d. h., eine Verringerung der Anregungsenergie auftritt. Bei 4-PA-$N(CH_3)_2$ läßt sich sogar ein Wert von 2100 cm^{-1} feststellen. Eine äußerst geringe Verschiebung von 700 cm^{-1} ist beim 4-PA-OH zu finden.
Bei α-methyl-substituierten Styrylpyridinen (Substitution am Brücken-C-Atom) sind bereits bei Absorptionsmessungen ähnliche Temperatureffekte beobachtet worden (72). Hier liegen die bathochromen Verschiebungen der Absorptionsmaxima je nach Position des Ring-N-Atoms zwischen 1500 und 1900 cm^{-1}. Allerdings werden unterschiedliche Lösungsmittel verwendet (n-Hexan bei Raumtemperatur und 3-Methylpentan bei 77 K).

Da bei der breiten, unstrukturierten langwelligen Bande die genaue Kenntnis der Lage des 0-0-Überganges fehlt, können keine detaillierten Aussagen über die Elektronenzustände abgeleitet werden. Es ist also lediglich die bereits durchgeführte grobe Beschreibung der Bandenlagen möglich.

Wegen der Kontraktion der Lösung bei tiefer Temperatur und der damit verbundenen Intensitätserhöhung kann eine Betrachtung der unterschiedlichen Intensitäten nicht auf temperaturabhängige Molekulareffekte zurückgeführt werden. Bei der Berechnung des Extinktionskoeffizienten wäre diese Kontraktion zu berücksichtigen.
Die gewählte Darstellungsweise der Spektren mittels der Extinktion bietet jedoch den Vorteil, die Lage der Absorptionsmaxima direkt mit den entsprechenden Werten aus den Spektren der verstreckten PVA-Folien vergleichen zu können.
Sowohl in der EPA-Matrix bei 95 K als auch in der PVA-Folie bei Raumtemperatur liegen die Moleküle

unbeweglich vor, so daß sich in erster Näherung ähnliche UV-Spektren ergeben. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß Polyvinylalkohol im Gegensatz zum Ethanol-Isopentan-Ether-Gemisch ein stärker polares Lösungsmittel darstellt und die geringen Wechselwirkungen des Wirtsgitters mit den gelösten Molekülen einen Einfluß auf die Bandenlage ausüben können.
Dementsprechend ist bei den in Tabelle 16 aufgeführten Verbindungen sowohl für die langwellige als auch für die mittlere und die kurzwellige Bande in der PVA-Folie eine bathochrome Verschiebung von 400 - 1700 cm^{-1} gegenüber dem Tieftemperatur-Spektrum festzustellen. Eine Ausnahme bildet die langwellige Absorptionsbande des 4-PA-$N(CH_3)_2$.

Verbindung	$\tilde{\nu}$ langwell. Bande		$\tilde{\nu}$ mittlere Bande		$\tilde{\nu}$ kurzwell. Bande	
	PVA-Folie	95 K	PVA-Folie	95 K	PVA-Folie	95 K
N,N'-Bis	25200	26700	34300	34700	39200	40200 43200 45700
4-PA-$N(CH_3)_2$	24000	22900	30200 31500	32000 (Schulter)	37900	38800
4-PA-OCH_3	27500	27900	33500 (Schulter)	35200	41400	42700
4-PA-Cl	29500 (Schulter)	30100	34800	36200	40900 41500 42300	42700

Tabelle 16: Wellenzahlmaxima der drei Hauptabsorptionsbanden einiger substituierter 4-Pyridinalaniline in der mit parallel zur Streckrichtung polarisiertem Licht bestrahlten gestreckten PVA-Folie und in der EPA-Matrix bei tiefer Temperatur (95 K)

5. ALLGEMEINES FLUORESZENZVERHALTEN DER VERBINDUNGEN

Zur Überprüfung der Fluoreszenzfähigkeit der Substanzen wurden Fluoreszenzuntersuchungen an einigen para-substituierten Pyridinalanilinen in verschiedenen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

Aufgrund der intensiven langwelligen Bande im Absorptionsspektrum war bei 4-PA-N$(CH_3)_2$ und N,N'-Bis am ehesten eine Fluoreszenz bei Raumtemperatur zu erwarten.

Diese Verbindungen wurden in Methanol bei Konzentrationen von 10^{-2} und 10^{-4} Mol/l daraufhin untersucht, jedoch konnten auch bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen keine Fluoreszenzerscheinungen beobachtet werden.

Da durch die relativ starke thermische Bewegung der Moleküle in der niedrig-viscosen Lösung die Fluoreszenz zugunsten einer strahlungslosen Desaktivierung unterdrückt werden kann, wurden die Messungen in einem hoch-viscosen Lösungsmittel (Polyglykol, Fa. Hoechst) fortgesetzt.
Beide Substanzen zeigten jedoch bei Raumtemperatur kein Fluoreszenzsignal, so daß die Lösungen gekühlt und bei $0^{\circ}C$ und $-13^{\circ}C$ vermessen wurden.
Der vom Hersteller angegebene Schmelzpunkt des Polyglykol von -10 bis $-15^{\circ}C$ ließ erwarten, daß bei $-13^{\circ}C$ eine nahezu feste Matrix erreicht worden war.
Fluoreszenzeffekte waren jedoch auch unter diesen Bedingungen nicht festzustellen.

Die letzte Möglichkeit, strahlende Prozesse zu beobachten, bot die Untersuchung der Substanzen in glasig erstarrter Matrix bei tiefen Temperaturen. Unter diesen Bedingungen sind die diffusionskontrollierten Löschprozesse auf ein Minimum reduziert.

Es wurden die Spezies 4-PA-$N(CH_3)_2$, N,N'-Bis, 4-PA-OH und 4-PA-OCH_3 in dem bereits bei den Tieftemperatur-Absorptionsmessungen erfolgreich angewandten Lösungsmittel EPA (Ether-Isopentan-Ethanol) in einer speziellen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Tieftemperatur-Fluoreszenzküvette vermessen.
Die effektive Temperatur in der gefrorenen Matrix betrug etwa 95 K; das zur Temperaturmessung benutzte Thermoelement konnte direkt in die Probe eingeführt werden.
Trotz Variierung der Geräteparameter (Anregungswellenlänge, Spaltbreite, Anzeigeempfindlichkeit) konnten auch bei diesen Untersuchungen keine Fluoreszenzsignale registriert werden.

Es ist somit festzustellen, daß die Verbindungen unter den beschriebenen unterschiedlichen Versuchsbedingungen nicht fluoreszieren.
Nach dem Prozeß der Lichtabsorption tritt ausnahmslos die strahlungslose Desaktivierung ("internal conversion" und/oder "intersystem crossing") auf, so daß strahlende Prozesse nicht oder in nicht registrierbarem Ausmaß stattfinden.

Aufgrund dieser Tatsache kann jedoch in Zusammenhang mit der intensiven Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich diese Spezies für die Photo-Akustik-Spektroskopie als interessante Verbindungsklasse angesehen werden.

6. PRÄPARATIVE DARSTELLUNG DER SUBSTANZEN

Zu den in einer vorhergehenden Arbeit (6) bereits hergestellten para-substituierten 4-Pyridinalanilinen wurden als Ergänzung zusätzlich einige Substanzen synthetisiert.
Die in dieser Arbeit neu dargestellten Verbindungen sind 4-PA-N$(CH_3)_2$, N,N'-Bis und die Isomeren 2-PA-OH, 3-PA-OH und 2-PA-OCH_3, 3-PA-OCH_3. Die Derivate mit den Substituenten $-NO_2$ und -CN konnten aus den Reaktionsgemischen nicht isoliert werden.

Bei den durchgeführten Reaktionen handelt es sich um Kondensationsreaktionen aromatischer Aldehyde mit primären aromatischen Aminen, die direkt unter Wasserabspaltung die Schiffschen Basen (Azomethine) liefern. Das Reaktionsschema ist in nachfolgender Abbildung 33 dargestellt.

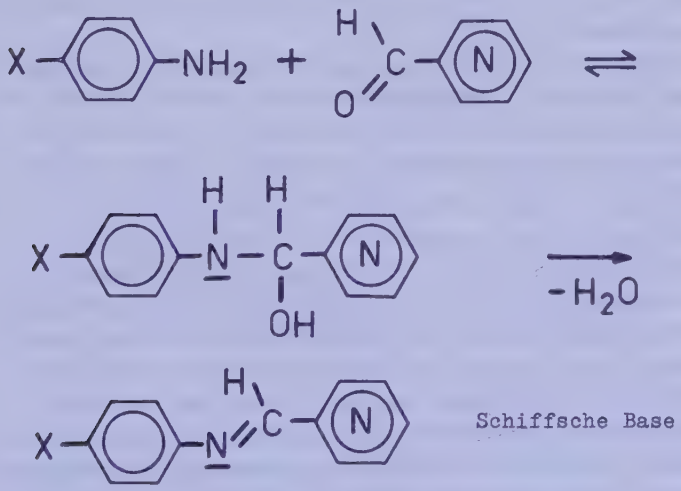


Abbildung 33: Reaktionsschema der Schiffschen Basen

Die Verbindungen wurden nach einer in der Literatur bekannten Methode synthetisiert (75).
Im Unterschied zu einigen von verschiedenen Autoren (76,77,78,79,29) beschriebenen Reaktionsbedingungen, die die Verwendung geeigneter Lösungsmittel (Benzol, Toluol, Xylol, Ethanol) vorsehen, wurden in dieser Arbeit analog (75) die reinen Komponenten zur Reaktion eingesetzt.
Die Ausgangsverbindungen wurden zur Reinigung aus n-Hexan, Benzol, Ethanol oder Wasser umkristallisiert; die isomeren Pyridinaldehyde konnten destilliert werden.

Bei der Reaktion wurden 0.01 bzw. 0.02 molare äquivalente Mengen des Amins mit dem im Reaktionskolben vorgelegten Pyridinaldehyd durch langsames Erwärmen auf dem Ölbad kondensiert. Lediglich die Reaktion des N,N'-Bis-(4-pyridinal)-p-phenylendiamin erforderte die doppeltmolare Menge an 4-Pyridinaldehyd.
Die Reaktionszeit und -temperatur sowie die physikalischen Daten der einzelnen Verbindungen sind aus Tabelle 17 zu entnehmen.
Das Rohprodukt konnte aus einem geeigneten Lösungsmittel (siehe Tabelle 17) gegebenenfalls unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert und über P_2O_5 getrocknet werden. Eine anschließende Sublimation brachte bei den Verbindungen keinen weiteren Reinigungseffekt.

Die Reinheit der Substanzen wurde dünnschichtchromatographisch und anhand des Schmelzpunktes festgestellt. Eine eindeutige Identifizierung der Verbindungen konnte mit Hilfe der Massen- und ^{1}H-NMR-Spektren vorgenommen werden. Insbesondere war beim N,N'-Bis zu Beginn noch nicht klar, ob es sich bei dem Produkt um ein monosubstituiertes 4'-Amino-4-pyridinalanilin oder um ein disubstituiertes N,N'-Bis-(4-pyridinal)-p-phenylendiamin handelt, da in dem bifunktionellen p-Phenylendiamin

zwei Aminogruppen zur Reaktion befähigt sind. Die Kombination des Massen- und ^{1}H-NMR-Spektrums beweisen jedoch eindeutig das Vorliegen des disubstituierten Produktes. Ein zusätzlicher Beweis konnte durch die Elementaranalyse der Verbindung erbracht werden: Ber.: N: 19.6 %, C: 75.5 %, H: 4.9 %; gef.: N: 19.6 %, C: 75.4 %, H: 5.1 %

Verbindung	Reakt. zeit/h	Reakt. temp/°C	Umkrist.-mittel	Schmp./°C	Schmp. Lit./°C
4-PA-N$(CH_3)_2$	$\frac{1}{2}$	40-50	n-Hexan	194-195	—
N,N'-Bis	1	160	Toluol/ A-Kohle	189	188(29)
2-PA-OH	1	80-90	1.Ethanol 2.Toluol	187-189	186-188 (79)
3-PA-OH	$\frac{1}{2}$	90-100	1.Ethanol 2.Toluol/ A-Kohle	215-216	212-213 (79)
2-PA-OCH_3	2	140-150	n-Hexan/ A-Kohle	38-39	40(77)
3-PA-OCH_3	1	120-130	n-Hexan	68-69	68-69 (78)

Tabelle 17: Reaktionsbedingungen und physikalische Daten der dargestellten Verbindungen

7. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit konnten mit Hilfe UV-spektroskopischer Messungen und der Bestimmung der Dipolmomente unter verschiedenen experimentellen Bedingungen die spektroskopischen und dielektrischen Eigenschaften para-substituierter Pyridinalaniline bestimmt und die Struktur der Moleküle in Lösung und in fester Matrix charakterisiert werden.

Durch Kondensation der reinen Komponenten (Pyridinaldehyd und p-substituiertes Anilin) sind die Substanzen synthetisiert worden.

Die Dipolmomente der Verbindungen werden nach der Methode von GUGGENHEIM und SMITH auf der Grundlage der Debyeschen Theorie in Cyclohexan und Benzol bei einer Temperatur von 20° C bestimmt. Da die Werte in Benzol je nach Substituent um 0.1 - 0.6 D höher liegen als in Cyclohexan, besteht eine Wechselwirkung der gelösten Moleküle mit den Lösungsmittelmolekülen, so daß die Dipolmomente für unterschiedlich substituierte Derivate ausschließlich in dem betrachteten Lösungsmittel miteinander verglichen werden können.
Die relativ hohen Dipolmomente der Azomethine mit den als Elektronendonatoren wirkenden Substituenten $-N(CH_3)_2$: $\mu_{Cycl.}$ = 4.91 D, $\mu_{Benz.}$ = 5.37 D und $-OCH_3$: $\mu_{Cycl.}$ = 3.30 D, $\mu_{Benz.}$ = 3.43 D im Gegensatz zum unsubstituierten 4-Pyridinalanilin: $\mu_{Cycl.}$ = 2.43 D, $\mu_{Benz.}$ = 2.73 D machen es wahrscheinlich, daß die Verdrillung des Anilinringes der unsubstituierten Verbindung bei diesen Molekülen aufgehoben und eine planare Konformation ähnlich der des Stilben erreicht wird. Demgegenüber läßt sich aufgrund der geringen Dipolmomente des 4-PA-CH_3 und der halogensubstituierten Derivate ($\mu_{Cycl.}$ = 1.45 - 2.95 D, $\mu_{Benz.}$ = 1.94 - 3.13 D) für diese Moleküle eine

mehr oder weniger starke Verdrillung des Anilinringes vermuten.
Um den Torsionswinkel des substituierten Ringes genauer bestimmen zu können, werden die experimentellen Werte der Dipolmomente mit den für verschiedene Winkelwerte nach der Vektoradditionsmethode berechneten Momenten verglichen. Für die Derivate mit den Substituenten $-N(CH_3)_2$ und $-OCH_3$ wird nach diesen Berechnungen das Vorhandensein einer planaren Geometrie bestätigt.
Bei den isomeren Methoxi-Azomethinen mit ortho- und meta-Position des Ringstickstoffs werden die Isomerengemische mit dem Anteil der an der Gleichgewichtslage beteiligten Strukturen berechnet.

Die in n-Heptan und Methanol aufgenommenen UV-Absorptionsspektren der substituierten Pyridinalaniline bestätigen qualitativ die aus den Dipolmomentmessungen gewonnenen Aussagen hinsichtlich der Geometrie der Moleküle.
Die Substanzen mit starken Donator-Substituenten ($-N(CH_3)_2$, $-OH$, $-OCH_3$) zeigen im Gegensatz zur unsubstituierten Spezies eine intensive bathochrom verschobene langwellige Bande, die der Gesamtabsorption des mesomeren Systems entspricht, während die als Elektronenacceptoren wirkenden Halogensubstituenten ein dem unsubstituierten 4-Pyridinalanilin analoges Spektrum liefern.
Die Spektren sind in polaren Lösungsmitteln wie Methanol gegenüber unpolaren Lösungsmitteln wie n-Heptan bathochrom und hyperchrom verschoben.

Zur Untersuchung der protonierten Formen der Substanzen werden die UV-Spektren in konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen.
Die Protonierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff-Atom der Azomethin-Gruppe ermöglicht eine ausgedehnte π-π-Konjugation und zwingt das Molekül in

eine planare Konformation. Demnach findet man für die halogensubstituierten Pyridinalaniline und 4-PA-CH_3 in Schwefelsäure eine bathochrome und hyperchrome Verschiebung der langwelligen Bande gegenüber den Spektren in n-Heptan und Methanol. Dieser Shift erscheint bei den Verbindungen mit Donatorsubstituenten geringer, da die Moleküle bereits in Methanol planar vorliegen. Beim 4-PA-$N(CH_3)_2$ tritt wegen der zusätzlichen Blockierung des Stickstoff-Atoms im Substituenten und dem damit verbundenen Verlust der Donatorqualität eine hypsochrome Verschiebung der langwelligen Bande auf.

Zur Untersuchung des dichroitischen Verhaltens einiger Verbindungen werden Absorptions-Polarisationsspektren verstreckter Polyvinylalkohol-Folien mit Hilfe linear polarisierten Lichtes aufgenommen. Aus der Anisotropie der Lichtabsorption läßt sich die Richtung des Übergangsdipolmomentes der langwelligen Bande bestimmen. Diese Absorptionsbande ist in der Längsachse des Moleküls polarisiert.

Die bei tiefen Temperaturen ($T \sim 95$ K) in einem erstarrten organischen Glas (EPA, Ether-Isopentan-Ethanol, 5:5:2) aufgenommenen UV-Absorptionsspektren zeichnen sich zu den entsprechenden Spektren bei Raumtemperatur durch eine bathochrome Verschiebung des Gesamtspektrums aus. Ein Vergleich der Tieftemperatur-Spektren mit den entsprechenden Spektren der PVA-Folien zeigt, daß zwar wegen der starren Einbettung der Moleküle in die Matrix in beiden Fällen ähnliche Spektren resultieren, jedoch aufgrund der Wechselwirkung der Gastmoleküle mit dem stärker polaren Polyvinylalkohol die PVA-Spektren bathochrom verschoben sind.

Die Experimente zur Untersuchung des Fluoreszenzverhaltens der Substanzen werden in verschiedenen Lösungsmitteln (Methanol, Polyglykol) bei Raumtemperatur

und -13° C sowie in EPA bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ($T \sim 95$ K) durchgeführt.
Unter den verschiedenen Versuchsbedingungen sind jedoch keine Fluoreszenzerscheinungen zu beobachten, so daß man davon ausgehen kann, daß ausschließlich strahlungslose Desaktivierungsprozesse stattfinden.

8. WEITERE FORSCHUNGSMÖGLICHKEITEN UND ANWENDUNGEN

Als weitere interessante Forschungsaufgabe bietet sich an, durch röntgenstrukturanalytische Untersuchungen die Struktur der para-substituierten Pyridinalaniline im kristallinen Zustand zu untersuchen und mit den Ergebnissen für das gelöste Molekül zu vergleichen.

Bei den in der planaren trans-Konfiguration vorliegenden Spezies kann mit photochemischen Bestrahlungstechniken versucht werden, die Moleküle über die cis-Konfiguration zu cyclisieren.
In diesem Zusammenhang sind kinetische Untersuchungen über den Verlauf der Cyclisierungsreaktion und die spektroskopischen Eigenschaften der Cyclisierungsprodukte von Bedeutung.

Die beschriebenen Azomethine können als Ausgangssubstanzen für unterschiedliche organische Synthesen dienen.
Aus der Eigenschaft dieser Verbindungen, als Heterodiene zu fungieren, ergeben sich präparative Einsatzmöglichkeiten zur Cycloaddition mit Diazoalkanen, Thioessigsäure oder Heterokumulenen wie Phenylisocyanat, Diphenylketen und Diphenylcarbodiimid zu den entsprechenden Triazolinen, Thiazolidonen, Pyridotriazinen und Pyrimidonen.
Die Reaktionen sind mit verwandten Azomethinen bereits durchgeführt worden (76,120,121).

Zur Herstellung von Pd- und Pt-Komplexen lassen sich die Schiffschen Basen als Liganden einsetzen (84).

Die Beschreibung verwandter aromatischer Azomethine als sogenannte "Antitumor-Substanzen" (122,123), welche in Tierexperimenten das Wachstum einiger Tumore verlangsamen, läßt es sinnvoll erscheinen, die in dieser Arbeit dargestellten Substanzen auf ihre pharmakologische Wirksamkeit hin zu untersuchen.

9. ANHANG

Meßwerte der bei einer Temperatur von 20° C gemessenen Dielektrizitätskonstanten ε_{12} und Brechungsindizes n_{12} der Lösungen verschiedener Konzentrationen in Cyclohexan und Benzol

Benzylidenanilin

Cyclohexan			Benzol		
$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}	$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}
33.42	2.0234	1.42628	48.66	2.2838	1.50114
39.89	2.0234	1.42629	62.47	2.2841	1.50116
53.34	2.0236	1.42631	74.84	2.2843	1.50117
61.57	2.0238	1.42633	77.33	2.2843	1.50117
84.06	2.0241	1.42636	90.75	2.2846	1.50118
84.89	2.0241	1.42636	113.58	2.2851	1.50123
147.78	2.0252	1.42646	149.27	2.2858	1.50129

4-Pyridinalanilin

Cyclohexan			Benzol		
$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}	$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}
6.30	2.0230	1.42625	13.24	2.2833	1.50110
10.93	2.0232	1.42627	15.86	2.2834	1.50110
12.87	2.0233	1.42627	17.20	2.2835	1.50110
16.90	2.0234	1.42629	18.56	2.2836	1.50110
22.57	2.0236	1.42630	25.15	2.2838	1.50111
24.63	2.0238	1.42631	29.65	2.2841	1.50111
34.46	2.0241	1.42635	33.54	2.2842	1.50112

4-PA-$N(CH_3)_2$

Cyclohexan			Benzol		
$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}	$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}
3.36	2.0230	1.42624	6.41	2.2836	1.50109
4.62	2.0233	1.42624	7.72	2.2838	1.50110
11.32	2.0240	1.42626	9.34	2.2840	1.50110
13.28	2.0242	1.42626	13.45	2.2845	1.50110
13.69	2.0242	1.42626	16.69	2.2852	1.50111
16.53	2.0244	1.42627	18.73	2.2853	1.50111
25.52	2.0253	1.42630	19.38	2.2855	1.50112

4-PA-OCH_3

Cyclohexan			Benzol		
$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}	$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}
11.26	2.0233	1.42624	19.57	2.2841	1.50110
17.46	2.0236	1.42625	25.92	2.2843	1.50111
22.42	2.0238	1.42626	44.94	2.2858	1.50114
29.27	2.0240	1.42626	57.70	2.2864	1.50116
43.74	2.0250	1.42628	63.96	2.2865	1.50117
49.36	2.0252	1.42630	81.47	2.2882	1.50120
52.82	2.0254	1.42632	91.94	2.2885	1.50121

3(5)-PA-OCH_3

Cyclohexan			Benzol		
$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}	$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}
15.40	2.0234	1.42626	34.03	2.2843	1.50113
27.48	2.0237	1.42629	36.56	2.2843	1.50114
36.54	2.0240	1.42631	42.82	2.2846	1.50115
50.62	2.0245	1.42634	45.98	2.2848	1.50115
55.32	2.0247	1.42635	48.22	2.2850	1.50116
62.49	2.0249	1.42637	49.12	2.2850	1.50117
68.04	2.0250	1.42638	54.23	2.2852	1.50118

2(6)-PA-OCH_3

Cyclohexan			Benzol		
$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}	$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}
23.96	2.0232	1.42627	16.29	2.2830	1.50110
27.06	2.0232	1.42628	23.24	2.2832	1.50111
30.02	2.0233	1.42628	25.39	2.2833	1.50111
43.65	2.0235	1.42631	30.98	2.2835	1.50112
50.30	2.0236	1.42632	38.68	2.2837	1.50113
74.68	2.0239	1.42636	44.59	2.2838	1.50114
80.56	2.0241	1.42638	49.02	2.2839	1.50115

4-PA-CH_3

Cyclohexan			Benzol		
$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}	$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}
10.07	2.0233	1.42625	20.52	2.2839	1.50111
24.91	2.0239	1.42628	32.61	2.2845	1.50112
32.37	2.0243	1.42630	43.93	2.2852	1.50114
47.02	2.0249	1.42633	52.52	2.2858	1.50115
52.55	2.0251	1.42633	52.87	2.2858	1.50115
69.29	2.0258	1.42637	53.54	2.2859	1.50115
79.38	2.0263	1.42640	69.25	2.2866	1.50118

4-PA-F

Cyclohexan			Benzol (2.Messung)		
$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}	$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}
12.09	2.0230	1.42625	22.09	2.2832	1.50112
19.45	2.0231	1.42627	23.33	2.2832	1.50112
26.26	2.0232	1.42628	37.31	2.2837	1.50113
37.75	2.0234	1.42630	39.60	2.2837	1.50113
45.80	2.0235	1.42632	45.39	2.2839	1.50115
60.02	2.0237	1.42635	56.20	2.2841	1.50117
98.00	2.0242	1.42642	66.45	2.2843	1.50119

4-PA-Cl

Cyclohexan			Benzol		
$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}	$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}
14.85	2.0230	1.42625	15.75	2.2830	1.50110
15.03	2.0230	1.42625	26.48	2.2832	1.50112
17.46	2.0231	1.42625	27.50	2.2832	1.50112
19.74	2.0231	1.42626	29.55	2.2833	1.50112
26.81	2.0232	1.42626	30.97	2.2834	1.50113
46.20	2.0236	1.42629	42.52	2.2837	1.50114
54.04	2.0237	1.42630	51.97	2.2839	1.50115

4-PA-Br

Cyclohexan			Benzol		
$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}	$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}
20.27	2.0230	1.42625	26.95	2.2831	1.50110
27.33	2.0232	1.42625	37.91	2.2834	1.50111
30.74	2.0232	1.42626	51.04	2.2836	1.50112
50.44	2.0235	1.42628	54.47	2.2837	1.50112
54.68	2.0236	1.42628	65.56	2.2838	1.50113
81.62	2.0240	1.42631	76.75	2.2841	1.50114
110.33	2.0244	1.42633	82.54	2.2842	1.50115

4-PA-J

Cyclohexan			Benzol		
$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}	$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}
8.82	2.0229	1.42624	15.52	2.2829	1.50110
15.77	2.0230	1.42625	19.42	2.2829	1.50110
22.49	2.0230	1.42626	22.98	2.2830	1.50110
30.49	2.0231	1.42627	24.96	2.2831	1.50111
34.65	2.0232	1.42628	30.58	2.2831	1.50112
38.97	2.0232	1.42628	41.17	2.2834	1.50113
57.62	2.0234	1.42631	54.81	2.2835	1.50115

N,N'-Bis

Benzol		
$w_2 \cdot 10^{-5}$	ε_{12}	n_{12}
28.47	2.2832	1.50115
34.27	2.2835	1.50117
39.87	2.2835	1.50118
49.23	2.2837	1.50120
61.19	2.2840	1.50124
69.00	2.2841	1.50126
87.74	2.2846	1.50130

10. FORMELZEICHEN- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ε	statische Dielektrizitätskonstante (DK) oder molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
$\vec{\mu}$	molekulares elektrisches Dipolmoment
P	Molpolarisation
d	Dichte
n	Brechungsindex
M	Molekulargewicht
w	Gewichtsbruch
x	Molenbruch
Ψ	Wellenfunktion
e_o	Elementarladung
AP	Absorptionspolarisationsgrad
E	Extinktion
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

4-PA	4-Pyridinalanilin
4-PA-$N(CH_3)_2$	4-Pyridinal-4'-dimethylaminoanilin
4-PA-OH	4-Pyridinal-4'-hydroxianilin
3-PA-OH	3-Pyridinal-4'-hydroxianilin
2-PA-OH	2-Pyridinal-4'-hydroxianilin
4-PA-OCH_3	4-Pyridinal-4'-methoxianilin
3-PA-OCH_3	3-Pyridinal-4'-methoxianilin
2-PA-OCH_3	2-Pyridinal-4'-methoxianilin
4-PA-CH_3	4-Pyridinal-4'-methylanilin
4-PA-F	4-Pyridinal-4'-fluoroanilin
4-PA-Cl	4-Pyridinal-4'-chloroanilin
4-PA-Br	4-Pyridinal-4'-bromoanilin
4-PA-J	4-Pyridinal-4'-jodoanilin
N,N'-Bis	N,N'-Bis-(4-pyridinal)-p-phenylendiamin

Die Dipolmomente sind in der Einheit Debye (D) und nicht in der SI-Einheit Coulomb·Meter (C·m) angegeben.
Umrechnung: 1 D $\triangleq 3.\overline{33} \cdot 10^{-30}$ Cm

11. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

	Seite
Abb. 1: Eichkurve des Dipolmeters mit der Meßzelle DFL 1 bei t = 20° C	15
Abb. 2: Umlauf-Trockenapparatur	18
Abb. 3: Ausgleichsgeraden zur Berechnung der Steigungsparameter a_ε und a_n am Beispiel des 4-PA-$N(CH_3)_2$	23
Abb. 4: Grenzstrukturen des 4-PA-OCH_3	26
Abb. 5: Struktur des N,N'-Bis-(4-pyridinal)-p-phenylendiamin	26
Abb. 6: Temperaturabhängigkeit der Molpolarisation in Cyclohexan und Benzol zwischen 15 und 35° C	29
Abb. 7: Vektoraddition des Dipolmomentes des 4-Pyridinalanilin	38
Abb. 8: Struktur des 6-PA-OCH_3	42
UV-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln	
Abb. 9: 4-PA-$N(CH_3)_2$	57
Abb.10: N,N'-Bis	58
Abb.11: 4-PA-OCH_3	59
Abb.12: 3-PA-OCH_3	60
Abb.13: 2-PA-OCH_3	61
Abb.14: 4-PA-OH	62
Abb.15: 3-PA-OH	63
Abb.16: 2-PA-OH	64
Abb.17: 4-PA-CH_3	65
Abb.18: 4-PA-Cl	66

Seite

Abb.19: Grenzstrukturen des 4-PA-OH 70

Abb.20: Protonierte Form des 4-PA-$N(CH_3)_2$ in konzentrierter Schwefelsäure 73

Polarisations-Absorptionsspektren

Abb.21: N,N'-Bis 82

Abb.22: 4-PA-$N(CH_3)_2$ 83

Abb.23: 4-PA-OCH_3 84

Abb.24: 4-PA-Cl 85

Abb.25: Tieftemperatur-Absorptionsküvette 91

Abb.26: Tieftemperatur-Absorptions-Küvettenblock 92

Tieftemperatur-Absorptionsspektren

Abb.27: Unsubstituiertes 4-PA 93

Abb.28: N,N'-Bis 94

Abb.29: 4-PA-$N(CH_3)_2$ 95

Abb.30: 4-PA-OH 96

Abb.31: 4-PA-OCH_3 97

Abb.32: 4-PA-F 98

Abb.33: Reaktionsschema der Schiffschen Basen 105

12. TABELLENVERZEICHNIS

		Seite
Tab. 1:	Eichung des Meßdrehkondensators bei 20° C	14
Tab. 2:	Eichung des Meßdrehkondensators bei verschiedenen Temperaturen	15
Tab. 3:	Eichfaktoren für verschiedene Temperaturen	16
Tab. 4:	Dichte der Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen	19
Tab. 5:	Werte der nach der Methode von GUGGENHEIM und SMITH bei 20° C berechneten Dipolmomente und Steigungsparameter	21
Tab. 6:	Relativ- und Absolutfehler des experimentellen Dipolmomentes einiger para-substituierter Pyridinalaniline	33
Tab. 7:	Berechnete Dipolmomente der unsubstituierten Pyridinalaniline	38
Tab. 8:	Berechnete Dipolmomente der substituierten Pyridinalaniline	40
Tab. 9:	Isomerengemische	41
Tab.10:	Dipolmomente in Abhängigkeit des Verdrillungswinkels φ	45
Tab.11:	Verdrillungswinkel φ einiger substituierter Pyridinalaniline	46
Tab.12:	Berechnete Interaktionsmomente einiger substituierter Pyridinalaniline	51
Tab.13:	Anteil der polaren Grenzstruktur am Gesamtdipolmoment	54
Tab.14:	Absorptionsmaxima und Intensitäten der langwelligen Bande einiger substituierter Pyridinalaniline	68

Seite

Tab.15: Wellenzahlen der Absorptionsmaxima der langwelligen Bande der substituierten 4-Pyridinalaniline bei Raum- und tiefer Temperatur sowie die Wellenzahldifferenzen 100

Tab.16: Wellenzahlmaxima der drei Hauptabsorptionsbanden einiger substituierter 4-Pyridinalaniline in der mit parallel zur Streckrichtung polarisiertem Licht bestrahlten PVA-Folie und in der EPA-Matrix bei tiefer Temperatur (95 K) 102

Tab.17: Reaktionsbedingungen und physikalische Daten der dargestellten Verbindungen 107

13. LITERATURVERZEICHNIS

1) B.BEHJATI,
Dissertation, Düsseldorf 1973

2) D.PITEA, G.FAVINI, D.GRASSO,
Gazz. Chim. Ital. 100, 301 (1970)

3) E.DENECKE, K.MÜLLER, TH.BLUHM,
Org. Magn. Res. 18, 68 (1982)

4) S.B.BULGAREVICH, A.A.POLUNIN, D.YA.MOVSHOVICH,
S.I.ADAMOVA, V.A.KOGAN, O.A.OSIPOV,
J. Gen. Chem. USSR 51, 2180 (1981)

5) D.PITEA, G.FAVINI,
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 849 (1980)

6) G.DANIEL,
Diplom-Arbeit, Düsseldorf 1980

7) P.DEBYE,
Polar Molecules, Dover Publ., New York 1929

8) G.HEDESTRAND,
Z. Phys. Chem. B 2, 428 (1929)

9) J.CZEKALLA,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 60, 145 (1956)

10) E.A.GUGGENHEIM,
Trans. Farad. Soc. 45, 714 (1949)
ibid. 47, 573 (1951)

11) J.W.SMITH,
Trans. Farad. Soc. 46, 394 (1950)

12) a) C.J.F.BÖTTCHER,
Theory of Electric Polarisation,
Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, New York 1952

b) C.J.F.BÖTTCHER, P.BORDEWIJK,
Theory of Electric Polarisation I, II,
Elsevier Scient. Publ. Comp. 1973, 1978

13) R.MECKE, K.ROSSWOG,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 60, 47 (1956)

14) F.OEHME,
Dielektrische Meßmethoden, Verlag Chemie 1962

15) E.TREIBER, J.SCHURZ, H.KOREN,
Monatshefte f. Chemie 82, 32 (1951)

16) J.HADAMARD,
C. R. Acad. Sci. Paris 204, 1234 (1937)

17) J.G.MILLER,
J. Amer. Chem. Soc. 64, 117 (1942)

18) G.WOHLLEBEN,
Angew. Chem. 67, 741 (1955)

19) M.PESTEMER,
Angew. Chem. 63, 118 (1951)

20) R.L.SCHUPP, R.MECKE,
Z. Elektrochem. 52, 54 (1948)

21) LANDOLT-BÖRNSTEIN,
Zahlenwerte und Funktionen 8.Teil, 1962

22) V.DE GOAUCK, R.J.W.LE FEVRE,
J. Chem. Soc. 741 (1938)

23) P.MÜLLER,
Dissertation, Braunschweig 1968

24) C.P.SMYTH, S.O.MORGAN,
J. Amer. Chem. Soc. 50, 1547 (1928)

25) J.J.THOMSON,
Phil. Mag. 46, 513 (1923)

26) K.B.EVERARD, L.E.SUTTON,
J. Chem. Soc. 2318 (1949)

27) F.FEICHTMAYR, F.WÜRSTLIN,
Festschrift Carl Wurster zum 60.Geburtstag, 177 (1960)

28) V.I.MINKIN, O.A.OSIPOV, YU.A.ZHDANOV,
Dipole Moments in Organic Chemistry,
Plenum Press New York 1970

29) D.GRASSO, G.BUEMI, S.FASONE, C.GANDOLFO,
Croat. Chem. Acta 54, 85 (1981)

30) V.I.MINKIN, YU.A.ZHDANOV, A.D.GARNOVSKII, I.D.SADEKOV,
Russ. J. Phys. Chem. 40(3), 349 (1966)

31) M. WIEBCKE,
Diplom-Arbeit, Düsseldorf 1980

32) O.FUCHS, F.WÜRSTLIN,
Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)
3/2, 355 (1955)

33) R.J.B.MARSDEN, L.E.SUTTON,
J.Chem. Soc. 599 (1936)

34) O.EXNER,
Dipole Moments in Organic Chemistry,
G.Thieme Stuttgart 1975

35) J.W.BAKER,
Elektronentheorie der organischen Chemie,
G.Thieme Stuttgart 1960

36) F.MOLL, E.LIPPERT,
Z. Elektrochem. 58, 853 (1954)

37) G.L.SQUIRES,
Meßergebnisse und ihre Auswertung,
W.d.Gruyter Berlin 1971

38) R.LUDWIG,
Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung,
Vieweg Braunschweig 1969

39) F.KOHLRAUSCH,
Praktische Physik Bd.1, Teubner Stuttgart 1968

40) J.W.WILLIAMS,
Phys. Z. 29, 174 (1928)

41) L.MEYER,
Z. Phys. Chem. (B) 8, 27 (1930)

42) J.W.SMITH, D.CLEVERDON,
Trans. Farad. Soc. 45, 109 (1949)

43) E.LIPPERT,
Z. Naturforsch. 10a, 541 (1955)

44) J. CATALÁN, A.MACÍAS,
J. Molec. Struct. 38, 209 (1977)

45) O.EXNER, J.KONDELKA, S.VASIČKOVA,
Coll. Czech. Chem. Commun. 48, 735 (1983)

46) V.I.MINKIN, YU.A.ZHDANOV, I.D.SADEKOV, A.D.GARNOVSKII,
Promyshl. Khimich. Reakt. Osobo Chist. Veshch.
8, 46 (1967)

47) H.-H.PERKAMPUS,
DMS-UV-Atlas organischer Verbindungen Bd. II

48) TH.BLUHM,J.V.KNOP, B.BEHJATI,
Croat. Chem. Acta 52, 29 (1979)

49) H.H.JAFFÉ, M.ORCHIN,
Theory and Applications of Ultraviolett Spectroscopy,
J.Wiley New York 1966

50) H.-H.PERKAMPUS, P.SENGER, G.KASSEBEER,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 703 (1963)

51) H.-H.PERKAMPUS,
Theor. Chim. Acta 1, 226 (1962/63)

52) M.PESTEMER, D.BRÜCK,
Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)
3/2, 736 (1955)

53) G.WEBER,
Adv. in Protein Chem. 8, 415 (1953)

54) K.FIKSINSKI, D.FRACKOWIAK,
Spectrosc. Lett. 13, 873 (1980)

55) J.CZEKALLA, G.WICK,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 65, 727 (1961)

56) H.INOUE, T.HOSHI, T.MASAMOTO, J.SHIRAISHI, Y.TANIZAKI,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 441 (1971)

57) T.HOSHI, H.INOUE, J.YOSHINO, T.MASAMOTO, Y.TANIZAKI,
Z. Phys. Chem. NF 81, 23 (1972)

58) T.HOSHI, J.YOSHINO, H.FUNAMI, H.KADOI,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 888 (1972)

59) H.-H.PERKAMPUS,
Z. Phys. Chem. NF 2, 160 (1954)

60) J.J.DEKKERS, G.PH.HOORNWEG, C.MACLEAN,N.H.VELTHORST,
Chem. Phys. Lett. 19, 517 (1973)

61) F.DÖRR,
Angew. Chem. 78, 457 (1966)

62) F.DÖRR, M.HELD,
Angew. Chem. 72, 287 (1960)

63) W.HANLE, H.KLEINPOPPEN, A.SCHARMANN,
Z. Naturforsch. 13A, 64 (1958)

64) H.-H.PERKAMPUS,
Z. Phys. Chem. NF 13, 278 (1957)
ibid. NF 19, 206 (1959)

65) J.B.BIRKS,
Photophysics of Aromatic Molecules,
Wiley-Interscience London 1970

66) J.KIEFER,
Ultraviolette Strahlen,W. d.Gruyter Berlin 1977

67) W.NICHOLLS,
Jahrbuch für Radioaktivität und Elektrizität 1904

68) E.LIPPERT, W.LÜDER, F.MOLL,
Spectrochim. Acta 15, 378 (1959)

69) J.DERKOSCH,
Absorptionsspektralanalyse im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Gebiet, Akad. Verlagsges. Frankfurt a.M. 1967

70) B.MEYER,
Low Temperature Spectroscopy,
Amer. Elsevier Publ. Comp. Inc. New York 1971

71) W.J.POTTS JR.,
J. Chem. Phys. 21, 191 (1953)

72) G.BARTOCCI, U.MAZZUCATO, F.MASETTI, G.GALIAZZO,
J. Phys. Chem. 84, 847 (1980)

73) M.ZANDER,
Fluorimetrie, Springer-Verlag Berlin 1981

74) G.KORTÜM,
Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie,
Springer-Verlag Berlin 1962

75) G.BÄHR, H.THÄMLITZ,
Z. Anorg. Allg. Chem. 282, 3 (1955)

76) P.K.KADABA,
J. Heterocycl. Chem. 12, 143 (1975)

77) S.MIYANO, N.ABE, A.ABE,
Chem. Pharm. Bull. 18, 511 (1970)

78) C.S.BARNES, E.J.HALBERT, R.J.GOLDSACK, J.G.WILSON,
Aust. J. Chem. 26, 1031 (1973)

79) G.N.WALKER, M.A.KLETT,
J. Med. Chem. 9, 624 (1966)

80) H.A.STAAB,
Einführung in die Theoretische Organische Chemie,
Verlag Chemie Weinheim 1975

81) G.BRIEGLEB,
Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe,
Springer-Verlag Berlin 1961

82) O.EXNER, V.JEHLIČKA,
Coll. Czech. Chem. Commun. 48, 1030 (1983)

83) A.I.ARTEMENKO, I.V.TIKUNOVA, E.K.ANUFRIEV,
V.JEHLIČKA, O.EXNER,
Coll. Czech. Chem. Commun. 46, 729 (1981)

84) A.G.MILAEV, V.B.PANOV, O.YU.OKHLOBYSTIN,
Proc. Acad. Sciences USSR 257, 179 (1981)

85) S.FASONE, G.BUEMI, D.GRASSO, C.GANDOLFO,
Croat. Chem. Acta 47, 569 (1975)

86) V.I.MINKIN, YU.A.ZHDANOV, E.A.MEDYANTSEVA,
Dokl. Akad. Nauk SSSR 159, 1330 (1964)

87) V.I.MINKIN, O.A.OSIPOV, V.A.KOGAN,
Proc. Acad. Sciences USSR, Phys. Chem. Sect.
145, 336 (1962)

88) V.I.MINKIN, YU.A.ZHDANOV, E.A.MEDYANTSEVA,
YU.A.OSTROUMOV,
Tetrahedron 23, 3651 (1967)

89) R.MECKE, K.ROSSWOG,
Angew. Chem. 66, 75 (1954)

90) H.FELBECKER, D.HOLLENBERG, R.SCHAAF, TH.BLUHM,
H.-H.PERKAMPUS,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 396 (1978)

91) H.REMANE, R.BORSDORF, M.SCHOLZ, E.DÖLLE, P.LOOCK,
J. prakt. Chem. 322, 429 (1980)

92) L.E.SUTTON,
Tables of Interatomic Distances and Configuration
in Molecules and Ions, Suppl. 18, Chem. Soc. London 1965

93) V.V.PREZHDO, G.V.TARASOVA, A.V.IVANOVA,
J. Gen. Chem. USSR 53, 355 (1983)

94) R.MECKE, R.JOECKLE,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 66, 255 (1962)

95) K.B.EVERARD, R.A.W.HILL, L.E.SUTTON,
Trans. Farad. Soc. 46, 417 (1950)

96) L.ONSAGER,
J. Amer. Chem. Soc. 58, 1486 (1936)

97) M.A.G.RAU, B.N.NARAYANASWAMY,
Z. Phys. Chem. B26, 23 (1934)

98) P.DEBYE,
Phys. Z. 13, 97 (1912)

99) W.GAJEWSKI, H.WENDT, R.WOLFBAUER,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 450 (1972)

100) V.I.MINKIN, M.I.GORELOV,
J. Gen. Chem. USSR 33, 641 (1963)

101) E.TREIBER, H.KOREN,
Monatshefte f. Chem. 81, 1147 (1950)

102) J.F.HALVERSTADT, W.D.KUMLER,
J. Amer. Chem. Soc. 64, 2988 (1942)

103) R.J.W.LE FEVRE, H.VINE,
J. Chem. Soc. London 1805 (1937)

104) T.FUJITA,
J. Amer. Chem. Soc. 79, 2471 (1957)

105) S.C.SRIVASTAVA, P.CHARANDAS,
J. Chem. Phys. 30, 816 (1959)

106) T.G.SCHOLTE,
Rec. Trav. Chim. 70, 50 (1951)

107) J.G.ROSS, R.A.SACK,
Proc. Phys. Soc. B64, 619, 620 (1951)

108) J.KIRKWOOD,
J. Chem. Phys. 7, 911 (1939)

109) H.FRÖHLICH,
Trans. Farad. Soc. 44, 238 (1948)

110) H.FRÖHLICH,
The Theory of Dielectrics,
Clarendon Press Oxford 1949

111) YA.K.SYRKIN,
Dokl. Akad. Nauk SSSR 35, 45 (1942)

112) O.A.OSIPOV,
Zh. Fiz. Khim. 31, 1542 (1957)

113) H.FRÖHLICH, R.SACK,
Proc. Roy. Soc. 182A, 388 (1944)

114) C.V.RAMAN, K.S.KRISHNAN,
ibid. 117A, 589 (1939)

115) R.H.COLE,
J. Chem. Phys. 6, 385 (1938)

116) J.R.PLATT,
ibid. 17, 484 (1949)

117) H.B.BÜRGI, J.D.DUNITZ,
Helv. Chim. Acta 53, 1747 (1970)
ibid. 54, 1255 (1971)

118) E.HASELBACH, E.HEILBRONNER,
ibid. 51, 16 (1968)

119) N.EBARA,
Bull. Chem. Soc. Japan 33, 534 (1960)

120) A.K.EL-SHAFEI, KH.M.HASSAN, H.S.EL-KASHEF,
J. Ind. Chem. Soc. 54, 743 (1977)

121) J.BÖDEKER, K.COURAULT,
Tetrahedron 34, 101 (1978)

122) E.M.HODNETT, P.D.MOONEY,
J. Med. Chem. 13, 786 (1970)

123) E.M.HODNETT, C.E.CAPSHEW,
Proc. Okla. Acad. Sci. 49, 105 (1970)

LEBENSLAUF

27.03.1953	Geburt in Krefeld-Uerdingen
Schuljahr 1959	Besuch der Kath. Volksschule Nr. 64
bis Oktober 1961	Hohenbudberg
Oktober 1961	Wegen Umzug Wechsel zur Kath. Volks-
bis März 1963	schule in Krefeld-Gartenstadt
März 1963	Besuch der Städtischen Realschule
bis Juni 1968	für Jungen II in Krefeld-Uerdingen
15.06.1968	Mittlere Reife
August 1968	Besuch des Städtischen Arndt-
bis Mai 1971	Gymnasiums Krefeld (Aufbauzweig)
17.05.1971	Abitur
01.07.1971	Ableistung des Wehrdienstes (Vorzeitige
bis 31.12.1972	Entlassung wegen Aufnahme des Studiums)
WS 1972/73	Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Düsseldorf
09.02.1976	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
09.04.1979	Mündliche Diplomprüfung in Chemie
Mai 1979	Anfertigung der Diplom-Arbeit mit dem
bis Mai 1980	Thema "Darstellung und UV-Spektren einiger 4-, bzw. 4'-substituierter Benzylidenaminopyridine und Pyridinalaniline" im Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf unter der Anleitung von Prof.Dr.H.-H.Perkampus
14.05.1980	Diplom
21.02.1980	Eheschließung mit Anne Hahnen-Daniel, geb. Hahnen
Juni 1980	Beginn der Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation
Seit September 1980	Wissenschaftlicher Assistent im Physikalisch-Chemischen Grundpraktikum
September 1979 bis Februar 1984	Nebenberufliche Tätigkeit als Dozent an der Volkshochschule Düsseldorf, Leiter des Kurses "Einführung in die Biochemie"

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606